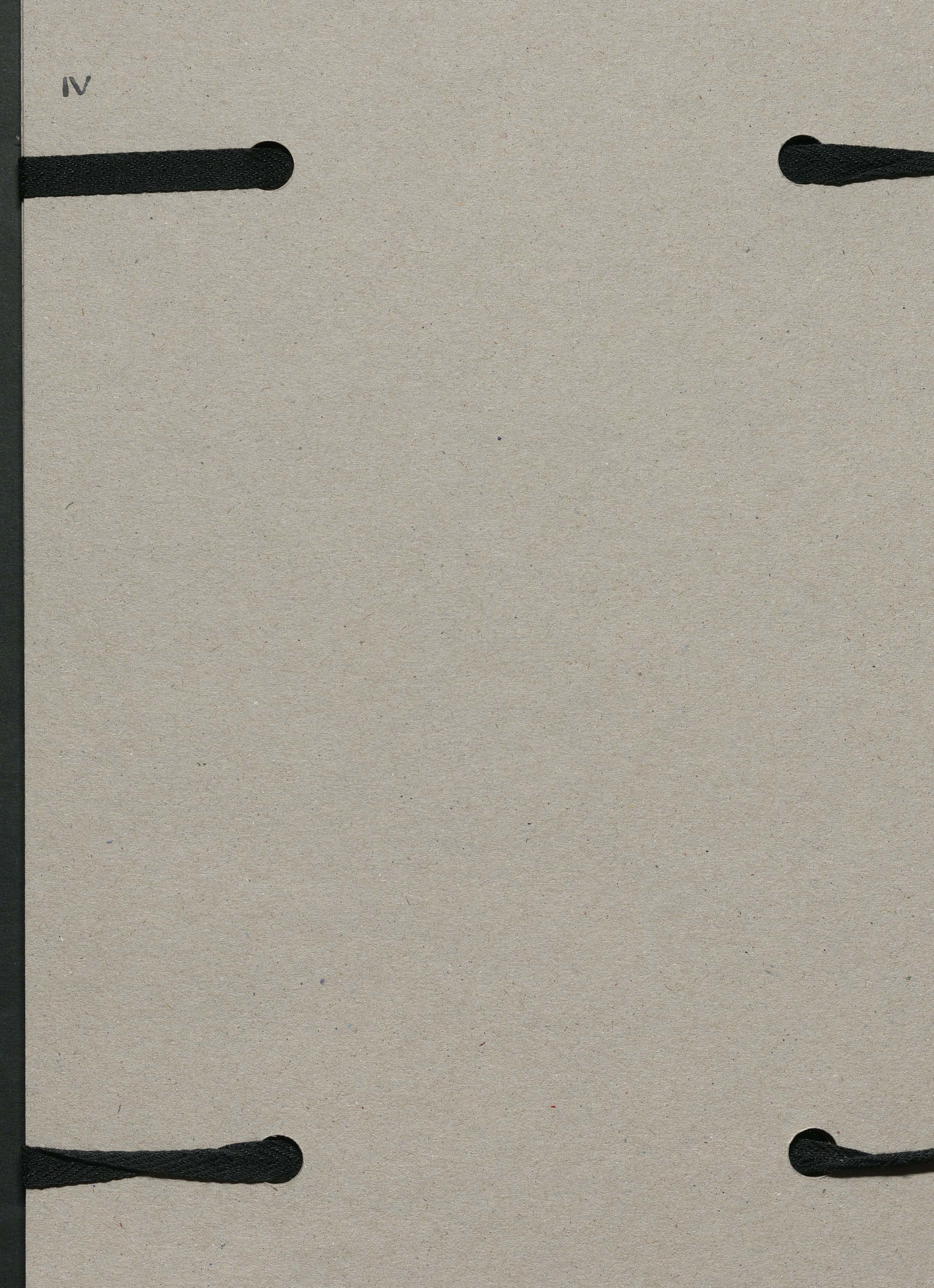
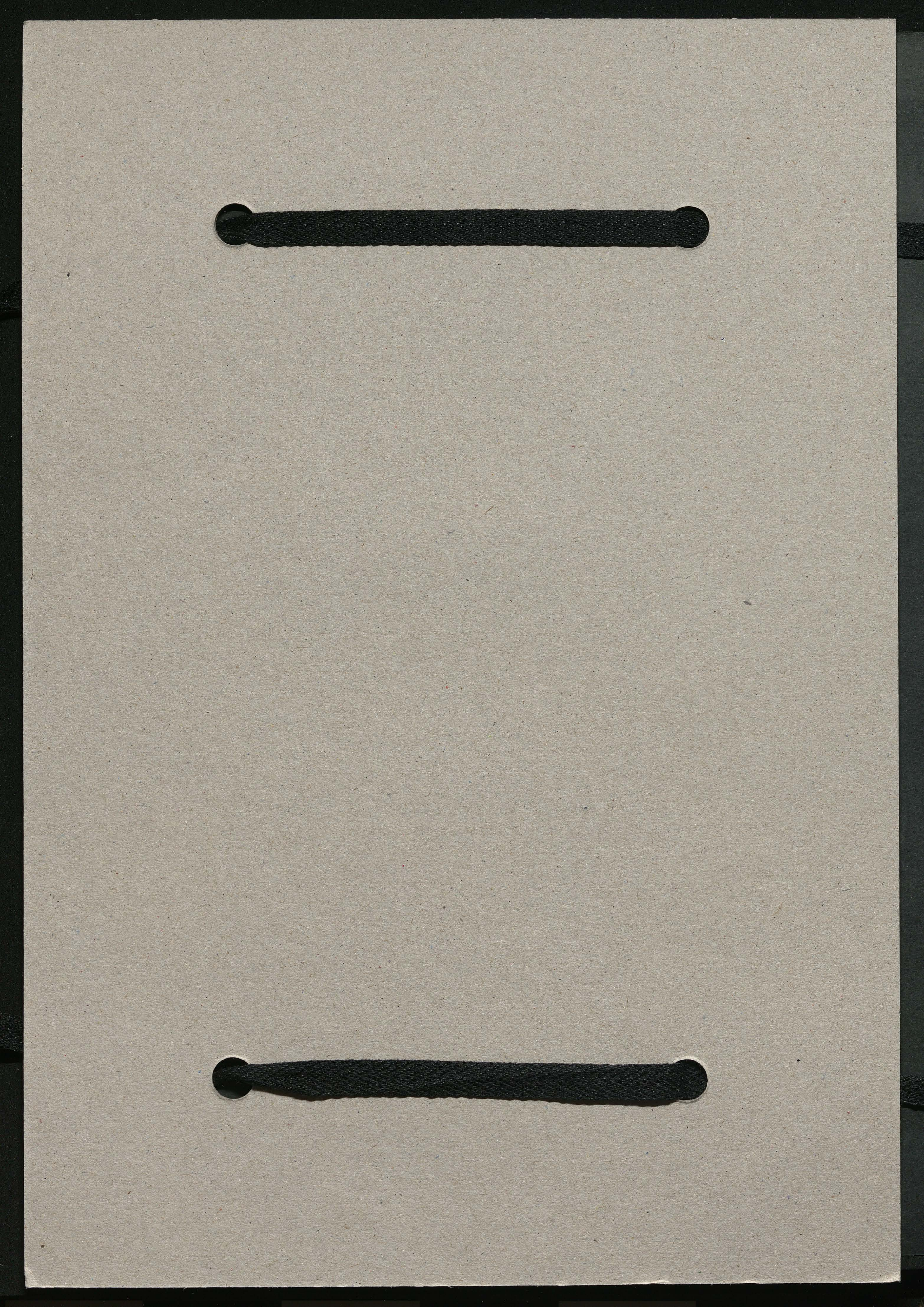




M. Smoluchowski

Studien über Kolloidstatistik...

Theoretische Bemerkungen...

a) I

1

Studien über Kolloidstatistik und den Mechanismus der Diffusion

[71]

A. Kolloid-Zeit. 18. S. 48-55

von

M. v. Smoluchowski

Eing. d. 14. 2. 16.

I.

Einer Anregung der geehrten Schriftleitung folgend möchte ich im Folgenden eine zusammenfassende Übersicht über einen neuen und noch manchen Erfolg versprechenden Zweig der Kolloidforschung geben, welchen man vielleicht kurz als Kolloidstatistik bezeichnen könnte. Die Entwicklung derselben gieng von gewissen theoretischen Untersuchungen*) aus, welche ich im J. 1903 und 1907 betreffs der Wahrscheinlichkeit des Auftretens automatischer Dichte- und Konzentrations-Schwankungen in Gasen und Lösungen angestellt hatte, und welche auch hier kurz berührt werden müssen.

Ohne alle Rechnung ist verständlich, dass die Gas-Moleküle, bezw. Kolloidteilchen in einem gegebenen Volum sich nicht genau gleichförmig anordnen werden, denn dies wäre gleichbedeutend mit der Regelmässigkeit der Anordnung, welche für den kristallinischen Zustand charakteristisch ist. Also wird die Zahl n der augenblicklich in gleichgrossen Volumteilen V vorhandenen Teilchen bald grösser, bald kleiner sein als der Durchschnittswert ν, welcher bei gleichmässiger Verteilung derselben resultieren müsste, so dass der Betrag der Verdichtung $\delta = \frac{n-\nu}{\nu}$ in verschiedenen Teilen unregelmässige positive und negative Werte annimmt. Als Mass der Ungleichförmigkeit führt man am Besten*) den Betrag des sog. mittleren Schwankungsquadrates $\overline{\delta^2}$ ein, d. i. den Durchschnittswert der Verdichtungsquadrate.

Hiefür ergaben nun jene molekular theoretischen Berechnungen die einfache Formel

$$\overline{\delta^2} = \frac{HT}{N} \frac{\beta}{V} \qquad \text{-- -- ---- -- -- ---} \quad (1)$$

in welcher H die allgemeine Gaskonstante, N die Loschmidt-Avogadro'sche Zahl, T die absolute Temperatur und β die osmotische Kompressibilität: $\beta = \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}$ bedeutet.

Für den Fall, wenn die Teilchen keinerlei Anziehungs- oder Abstossungskräfte aufeinander

---

*) Boltzmann-Festschrift 1904 p. 626; Ann. d. Phys. 25, 205, 1908. Zum Teile ist diese Theorie in ausführlicherer Form von R. Lorenz u. W. Eitel wiedergegeben worden: Z. S. f. phys. Chem. 87, 293, 434, 1914.

**) Man kann statt dessen auch den durchschnittlichen Betrag der Absolutwerte $|\delta|$ einführen, wie dies in Svedberg's Arbeiten geschah, doch sind die betreffenden Rechnungen etwas umständlicher. Für die Resultate ist das ohne Einfluss.

ausüben, wenn also für den osmotischen Druck das Boyle'sche Gesetz gilt, reduziert sich dieselbe auf:

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{\nu} \qquad \text{-----} \quad (2)$$

Dann ist also das mittlere Verdichtungsquadrat gleich dem reziproken Werte der durchschnittlich auf das betrachtete Volum entfallenden Teilchenzahl. Wird der betreffende Kompressibilitäts-Koeffizient mit β_0 bezeichnet, so kann (1) auch in der übersichtlichen Form dargestellt werden:

$$\beta = \beta_0 \nu \overline{\delta^2} \qquad \text{-----} \quad (3)$$

Der Sinn dieser Beziehung ist übrigens auch ohne Rechnung verständlich, denn eine Vergrösserung des Verdichtungsquadrates (Neigung zur „Schwarmbildung") weist offenbar auf innere Anziehungskräfte hin, welche gleichzeitig eine Vermehrung der Kompressibilität bewirken müssen, während eine auf der Existenz abstossender Kräfte beruhende übergrosse Gleichförmigkeit mit einer Verminderung der Kompressibilität parallel geht.

Jene Inhomogenitäten der Dichte, bezw. Konzentration, welche unter Umständen (im krit. Lösungspunkt, in grob kolloidalen Lösungen) sich aussergewöhnlich steigern, geben sich bekanntlich optisch als Opaleszenz (Tyndall'sches Phänomen) zu erkennen, und auf diesem für weitere Forschung noch sehr aussichtsreichen Gebiete hat jene Theorie bereits mancherlei experimentelle Bestätigungen und auch theoretische Ergänzungen erfahren.*) Ohne hierauf an dieser Stelle näher einzugehen, wollen wir die direkten Anwendungen jener Überlegungen auf statistische Zählungen von Kolloidteilchen besprechen, welche gemäss dem eben Gesagten die Erkenntnis der Gesetze des osmotischen Druckes und der zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte ermöglichen.

Offenbar sind zwei Methoden zur Bestimmung des Schwankungsquadrates $\overline{\delta^2}$ denkbar: entweder wird eine mikrophotographische Moment-Aufnahme einer planparallelen, eine grosse Anzahl Teilchen enthaltenden Schichte hergestellt, auf welcher sodann die Teilchenzahlen n für gleich grosse nebeneinander liegende Flächenelemente ermittelt werden, oder aber es werden die Zahlen n für ein und dasselbe Volumelement zu wiederholten Malen bestimmt, wobei photographische oder (bei kleiner Teilchenzahl) subjektive Beobachtung anwendbar ist.

Svedberg**) hat das Verdienst, diese systematischen Zählungen zum ersten Mal als Forschungsmethode praktisch angewendet zu haben. Er ~~bediente sich des~~ wandte das subjektive Verfahren an, indem er mittels sehr verengter Okularblende einen kleinen Teil der im Spaltultramikroskop zur Untersuchung

*) Litteratur: M. v. Smoluchowski, Phys. Z.S. 13, 1069, 1912; ausserdem insbesondere L. Ornstein, Amsterd. Proc. 17, 793, 1914; F. Zernike, Dissertation, Groningen 1914.

**) Th. Svedberg, Z.S. f. phys. Chem. 73, 547, 1910. Weitere Litteratur-Zusammenstellung: Th. Svedberg, Jahrb. d. Radioakt. 10, 467, 1913.

kommenden Kolloid-Schichte beobachtete, welche mittels rotierenden Sektors in äquidistanten Zeitpunkten (39 mal pro Minute) durchleuchtet wurde. Die Zahl der jedesmal gerade sichtbaren Teilchen wurde notirt, und so kamen lange Beobachtungsreihen zustande, von denen als charakteristisches Beispiel der Anfang einer auf eine sehr verdünnte Goldlösung bezüglichen angeführt sein möge, welche Svedberg explicite angibt: ~~die Figur (Fig) graphische Darstellung~~

1 2 0 0 0 2 0 0 1 3 2 4 1 2 3 1 0 2 1 1 1 1 3 1 1 2 5 1 1 1 0 2 3 3 1 3 3 3 2 2 1 1 1 2 2 4 2 2 1 2 2 6 1 2

Die scheinbare Regellosigkeit derselben tritt noch anschaulicher in der graphischen Darstellung (Fig 1) hervor.

(Fig).

Diese Zahlenreihe, welche 518 Beobachtungen umfasst, gibt als Resultat das arithmetische Mittel: $\nu = 1{\cdot}55$, das Schwankungsquadrat (welches sich am einfachsten nach der Formel: $\overline{\delta^2} = \frac{1}{k\nu^2}\sum_0^k n^2 - 1$ berechnen lässt): $\overline{\delta^2} = 0{\cdot}636$. Aus der Formel (2) würde der Wert $\overline{\delta^2} = 0{\cdot}647$ folgen, welch treffliche Übereinstimmung die Giltigkeit des Boyle'schen Gesetzes beweist.

Dass letzteres für stark verdünnte Lösungen anwendbar sein muss, war von vornherein klar, daher kann man Svedberg's Messungen, welche die Giltigkeit von (2) für ~~[illegible]~~ grosse Verdünnung erweisen, sowie analoge Resultate von Iljin als eine Verification der Grundlagen der Molekulartheorie betrachten.

Hervorragendes Interesse bietet aber nun die Frage nach den bei grösserer Konzentration auftretenden Abweichungen, welche die Gesetze der zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte erkennen lassen und so über ein Hauptproblem der Kolloidforschung Aufschluss geben müssen. Diesbezüglich gaben die (an einer grossen Zahl verschiedener Kolloider Lösungen angestellten) Messungen Svedbergs und seiner Mitarbeiter das auffallende Resultat, dass beträchtliche Abweichungen von der Boyle'schen Kompressibilität — und zwar im Sinne einer Verminderung derselben — bereits bei Volum-Konzentrationen von der Grössenordnung 10^{-5} – 10^{-6} auftreten. Es scheint jedoch, dass diese Ergebnisse im Wesentlichen auf eine der subjektiven Beobachtungsmethode anhaftende Fehlerquelle zurückzuführen sind.

Ein bedenklicher Umstand war es vor Allem, dass ~~Westgren~~ bei einer Untersuchung, die Westgren*) nach einer anderen, im nächsten Abschnitt zu besprechenden Methode ausführte, ~~ausgeführt wurde~~, das Boyle'sche Gesetz sich (in jenem Konzentrationsgebiet) ganz gut bestätigt fand. Svedberg suchte zwar mittels gewisser schwer haltbarer Überlegungen beide Resultate zu vereinigen. Da aber unlängst Costantin**) nach beiden Methoden in vollkommen übereinstimmender Weise zu dem Resultate gekommen ist, dass (für eine Gummigutt-lösung) das Boyle'sche Gesetz bis zu einer Volum-Konzentration von $\frac{1}{100}$ sehr angenähert giltig bleibt, und dass erst von da an eine

*) A. Westgren, Arkiv f. mat. Svensk. Akad. 9, 5, 30 (1913). Verf. ist von der daselbst ausgesprochenen Vermutung, ~~[illegible]~~ dass das ~~[illegible]~~ Gleichverteilungsgesetz der Energie für Kolloide ungiltig sei, später abgekommen, und hat die weiterhin erwähnte Fehlerquelle erkannt.

**) R. Costantin, C. R. 158, 1171, 1341, 1914; J. Perrin, C. R. 158, 1168, 1914.

zunehmende Verminderung der Kompressibilität eintritt, kann man diese Frage wohl als entschieden ansehen.

Dabei sind Costantin's Zählungen insofern zuverlässiger, da letzterer ein zwischen Deckgläschen eingeschlossenes Präparat herstellte und zur Registrierung die objektive, photographische Methode verwendete. Subjektive Beobachtung im Spaltultramikroskop scheint dadurch Anlass zu systematischen Fehlern im Sinne einer Verminderung des $\overline{\delta^2}$ zu geben, dass in konzentrierten Lösungen das betrachtete Volum (wegen Zerstreuung des Lichtes) nicht scharf begrenzt ist, und daher das Erkennen eines Teilchens in den Randschichten von dem Grade des Helligkeitskontrastes abhängt.

Perrin schliesst aus einer Diskussion der Costantin'schen Messungen, dass die Verminderung der Kompressibilität durch das Eigenvolumen der Teilchen nicht hinreichend erklärt wird und dass sie der Existenz abstossender (von elektrischer Natur) Fernkräfte zuzuschreiben ist, deren Wirkungssphäre mit dem Teilchenradius (0·33 μ) vergleichbar ist. Von einer Weiterführung derartiger Untersuchungen unter verschiedenen Versuchsbedingungen kann man sich noch grosse Erfolge versprechen.

II.

Wie schon erwähnt wurde, können Aufschlüsse über die obigen Fragen auch mittels einer zweiten kolloid-statistischen Methode erhalten werden, welche auf der von Einstein und mir theoretisch vorausgesehenen und von Perrin eingehend experimentell untersuchten Tatsache*) beruht, dass (sedimentierte) kolloide Lösungen sich infolge der Schwerkraft in ähnlicher Weise mit variabler Dichte verteilen wie eine Gasatmosphäre. In verdünnten Lösungen, wo das Boyle'sche Gesetz Anwendung findet, gilt also die gewöhnliche barometrische Exponentialformel:

$$n = n_0 e^{-\alpha z} \qquad (4)$$

wo der Koeffizient α mit dem scheinbaren Gewicht der Teilchen und der Temperatur mittels der Beziehung $\alpha = \frac{N}{HT} m \left(1 - \frac{\rho}{\rho'}\right)$ zusammenhängt. Auf der experimentellen Bestimmung der Konstanten derselben beruht das von Perrin und seinen Mitarbeitern am meisten angewandte Verfahren zur Berechnung der Loschmidt-Avogadro'schen Zahl N, dessen Kenntnis durch die bekannten Schriften jenes Autors hinreichend popularisiert ist, so dass an dieser Stelle weitere Bemerkungen überflüssig erscheinen.

Während in den betreffenden Arbeiten die Verteilung der Teilchen mittels subjektiver oder photographischer Abzählung in äquidistanten Horizontalschnitten bestimmt wurde, stellte Costantin in der oben erwähnten Arbeit photographische Aufnahmen einer dünnen vertikalen Lamelle her, welche ihm erlaubten, die Abzählung bis zu den stark konzentrierten Schichten fortzusetzen, in denen bereits erhebliche Abweichungen vom Exponentialgesetz auftreten. Auf eine

---

*) A. Einstein, Ann. d. Phys. 19, 371, 1906; M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 21, 756, 1906; J. Perrin, C. R. 146, 967 (1908), 147, 475, 530, 594 (1908); Siehe auch: J. Perrin, Die Brown'sche Bewegung u. s. w. Dresden 1910; Die Atome, Dresden 1914.

einfache, von Perrin angegebene Art lassen sich aus denselben die vorher erwähnten Kompressibilitätswerte berechnen.

Wenn man nun diese Methode mit der vorher dargestellten vergleicht, so ist zu bemerken, dass die Beobachtung des ~~[illegible]~~ Sedimentations-Gleichgewichts leichter mit einem Schlage die Genauigkeit der Zustandsgleichung über ein grosses Gebiet kontrollieren lässt, dass aber ihre Anwendung ~~[illegible]~~ notwendigerweise eine vollkommene Gleichheit der Kolloidteilchen ~~zur notwendigen Voraussetzung~~ voraussetzt, während dieselbe für die Methode der Konzentrations-Schwankungen ganz gleichgültig ist. Das ist ein für die ~~[illegible]~~ Zuverlässigkeit der letzteren offenbar sehr günstiger Umstand.

III.

Gehen wir nun zu einem weiteren Zweig der Kolloidstatistik über: zu Untersuchungen der zeitlichen Veränderlichkeit der im ersten Abschnitte besprochenen Konzentrations-unterschiede, oder kurz gesagt: der Schwankungsgeschwindigkeit. Von vornherein ist begreiflich, dass die Grösse jener Inhomogenitäten und die Änderungsgeschwindigkeit derselben Erscheinungen bilden, die von einander weitgehend unabhängig sind und von ganz verschiedenen Umständen bedingt werden.

Letztere wird ja offenbar durch die Brown'sche Molekularbewegung verursacht und muss daher beispielsweise mit wachsender Viskosität des Lösungsmittels abnehmen, während die nur ~~[illegible]~~ von der Kompressibilität abhängende mittlere Grösse der Konzentrationsschwankungen δ^2 hievon gar nicht berührt wird. Das hatte Svedberg auch wirklich bei vergleichenden Versuchen bemerkt, in welchen die Viskosität durch Zusatz von Zucker, Harnstoff u. dergl. erheblich vermehrt ~~wurde~~ war.

Zu einer quantitativen Untersuchung der ganzen Frage ist die Einführung eines Masses der zeitlichen Veränderlichkeit erforderlich, und zwar wollen wir als solches das mittlere „Änderungsquadrat" $\overline{\Delta^2}$ annehmen. Wir bilden uns also im obigen Falle die Quadrate der Differenzen je zweier aufeinanderfolgender Teilchenzahlen: 1 4 0 0 4 4 0 1 4 1 4 9 1 1 4 1 4 1 0 u.s.w. und ermitteln den Durchschnittswert derselben, was für die ~~gesamte~~ ganze Svedberg'sche Reihe $\overline{\Delta^2} = 2{\cdot}26$ ergibt. Für diese Grösse habe ich nun unlängst mittels recht verwickelter Rechnungen,*) auf deren ~~[illegible]~~ Einzelheiten hier einzugehen wohl nicht nötig ist, die theoretische Beziehung:

$$\overline{\Delta^2} = 2\nu P \qquad (5)$$

abgeleitet, wo P eine Grösse ist, welche mit dem Diffusionskoeffizienten D der Kolloidsubstanz, der Länge des zwischen aufeinanderfolgenden Beobachtungen verfliessenden Zeitintervalls τ und

*) M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. 123, 2381, 1914; Phys. ZS. 16, 321, 1915.

der Gestalt und Grösse des betrachteten Volums zusammenhängt und sich physikalisch versinnlichen lässt als derjenige Bruchteil einer anfänglich das betrachtete Volum erfüllenden Kolloidsubstanz, welcher in der Zeit τ in das äussere Medium hinüber diffundieren würde, falls letzteres anfänglich aus reinem Lösungsmittel bestanden hätte.

Hat das optisch abgegrenzte Volum – wie in Svedbergs Versuchen – die Gestalt einer planparallelen Schichte von der relativ geringen Dicke h, so lässt sich P für Zeiten τ, welche nicht allzu kurz sind, mittels der Näherungsformel berechnen:

$$P = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\beta - \frac{1}{2!}\frac{\beta^3}{3} + \frac{1}{3!}\frac{\beta^5}{5} - \frac{1}{4!}\frac{\beta^7}{7} + \dots\right) \qquad \text{-----} (6)$$

Hätte es dagegen die Form eines Zylinders vom Radius a, dessen Mantelflächen von den Teilchen passiert werden, während die Grundflächen undurchdringlich sind, so gilt näherungsweise:

$$P = 1 - \alpha + \alpha^2 - \frac{5}{6}\alpha^3 + \frac{7}{12}\alpha^4 - \frac{7}{20}\alpha^5 + \frac{1}{180}\alpha^6 \dots \qquad \text{-----} (7)$$

Dabei sind β und α Abkürzungen für:

$$\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}\,; \qquad \alpha = \frac{a^2}{4Dt}\,;$$

Wird sowohl der Durchtritt der Teilchen durch die Grundflächen wie die Mantelfläche des Zylinders berücksichtigt, so ist das Produkt der Reihen (6) und (7) zu nehmen. Für andere Fälle liessen sich analoge Formeln ableiten.

Um nun eine Vergleichung mit Svedberg's Messungen anzustellen, berechnen wir den Diffusionskoeffizienten D (unter Voraussetzung kugelförmiger Teilchen vom Radius R und eines Zähigkeitskoeffizienten μ) nach der Einstein'schen Formel:

$$D = \frac{HT}{N}\,\frac{1}{6\pi\mu R} \qquad \text{-----} (8)$$

Setzt man hierin die von Svedberg angegebenen Dimensionen der Goldteilchen ein, so ergibt sich $D = 1{\cdot}04 . 10^{-7}$ und hiemit berechnet sich mit Hilfe von (5) und (6) der theoretische Wert des Änderungsquadrates $\overline{\Delta^2} = 2{\cdot}60$. Die Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert 2·25 ist in Anbetracht der nur beiläufigen Kenntnis der zur Rechnung verwendeten Grössen wohl ganz befriedigend; übrigens mag der Unterschied auch davon herrühren, dass wie Svedberg bemerkte, die Brown'sche Bewegung in jenen mittels Keimflüssigkeit hergestellten Solen etwas verlangsamt ist, was wahrscheinlich von unregelmässiger Gestalt der Goldteilchen herrührt.

Die Svedberg'sche Zahlenreihe lässt sich übrigens auch noch weiter ausnützen, indem man die Differenzen einer jeden Zahl mit der zweitnächsten, drittnächsten u.s.w. bildet und so die Werte des Veränderlichkeitsquadrates für die doppelte, dreifache u.s.w. Intervallzeit bestimmt:

$t =$	1τ	2τ	3τ	4τ	5τ	6τ
$\overline{\Delta^2} =$	2·26	2·62	2·59	2·80	2·95	3·00

Die theoretisch vorauszusehende Abhängigkeit von der Intervalldauer wird also bestätigt, indem sich diese Zahlen dem gemäss (6) für sehr lange Zeit giltigen Grenzwert: $\lim \overline{\Delta^2} = 2\nu = 3·10$ nähern.

Weiteres Zahlenmaterial, welches sich analog wie jene Svedberg'sche Reihe zur Kontrolle unserer Theorie verwenden liesse, liegt bisher nicht vor. Nur teilte mir A. Westgren unlängst mit, dass er eine experimentelle Verifikation mit günstigem Erfolge ausgeführt habe.

Die praktische Anwendbarkeit derartiger Untersuchungen liegt wohl hauptsächlich darin, dass sie erlauben, umgekehrt aus dem beobachteten $\overline{\Delta^2}$ den Koeffizienten β und aus demselben den Wert des D zu berechnen. Eine derartige, durch Registrierung der momentan sichtbaren Teilchen erhaltene Zahlenreihe bildet also ein präzises und ganz überraschend einfaches Mittel, einerseits die osmotische Kompressibilität, andererseits den sowohl für Diffusion wie für Brown'sche Bewegung massgebenden Koeffizienten der Kolloidteilchen zu bestimmen. Letzterer lässt sich natürlich auch durch direkte Beobachtung der Brown'schen Bewegung ermitteln, mit welcher er durch die bekannte Gleichung zusammenhängt:

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt \qquad (9)$$

doch dürfte obige Methode bequemer und genauer sein als die direkte Messung der Teilchenverschiebungen.

Direkte Messungen der Diffusion an grob dispersen Solen auszuführen ist sonst bisher nur A. Westgren gelungen, während Brillouin's Methode zwar ein interessantes Mittel zur qualitativen Demonstration bildet, aber in quantitativer Hinsicht leider nicht brauchbar ist.*)

IV.

Vom theoretischen Standpunkt aus verdienen die in Rede stehenden Erscheinungen außerdem noch besondere Beachtung wegen der sehr interessanten Einblicke, die sie in den Mechanismus irreversibler Erscheinungen gewähren, und dies wollen wir mit Beziehung auf die Kolloidphysik noch etwas näher erläutern.

Schon aus dem Vorhergehenden ist klar, welch enger innerer Zusammenhang zwischen drei zusammengehörigen Phänomenen besteht: einerseits der Diffusion, andererseits der

*) A. Westgren, Z. f. phys. Chem. 89, 63, 1914; L. Brillouin, Ann. chim. phys. 27, 412, 1912; dass die Berechnung Brillouin's mangelhaft ist und überdies durch gewisse unkontrollierbare Umstände illusorisch gemacht wird, habe ich näher ausgeführt in: Wien. Ber. 124, 263, 1915.

Brown'schen Molekularbewegung und der Konzentrationsveränderlichkeit. Letztere beiden Erscheinungen unterscheiden sich voneinander eigentlich nur hinsichtlich des Standpunktes, indem bei der Brown'schen Bewegung die Ortsveränderungen eines individuellen Teilchens verfolgt werden, während im Obigen die in einem ruhenden Volumteile der Lösung vor sich gehenden Ein- und Austrittsereignisse der Teilchen ins Auge gefasst werden. Beide Erscheinungen bilden — jede in etwas anderem Sinne — eine mikroskopisch kinematographische Analyse des Vorganges, welcher sonst als Diffusion bekannt ist.

Nun scheint aber ein Widerspruch darin zu liegen, dass die Diffusion als Grundtypus eines irreversiblen Vorganges gilt, während obige Zahlenänderungen sich offenbar reversibel verhalten [oder vielmehr einen unregelmässig oszillatorischen Charakter besitzen]. Um diese Verhältnisse besser zu überblicken, habe ich (a.a.O.) eine detaillierte Statistik der in Svedberg's Zahlenreihe enthaltenen 517 Gruppen je zweier aufeinanderfolgender Zahlen (n, m) entworfen und andererseits berechnete ich, wie häufig, der Wahrscheinlichkeitstheorie zufolge, unter den in jenen Versuchen gegebenen Umständen eine gewisse Teilchenzahl n von einer gewissen anderen Zahl m gefolgt, auftreten sollte.

Häufigkeit der verschiedenen Zahlengruppen (n m):

m =	0	1	2	3	4	5	6	7	
n = 0	45	35	19	7	5	—	—	—	exp.
	35·3	39·7	22·3	8·3	2·4	0·5	0·1	—	ber.
1	40	55	40	17	10	1	—	1	exp.
	39·7	59·6	42·0	18·9	6·2	1·6	0·3	0·1	ber.
2	19	42	35	24	6	2	1	—	exp.
	22·3	42·0	36·3	19·5	7·5	2·2	0·5	—	ber.
3	6	23	22	13	5	—	—	—	exp.
	8·3	18·9	19·5	12·5	5·6	1·9	0·5	—	ber
4	2	8	10	4	6	2	—	—	exp.
	2·4	6·2	7·5	5·6	2·9	1·1	0·3	—	ber
5	—	1	2	2	—	—	—	—	exp.
	0·5	1·6	2·2	1·9	1·1	0·5	0·2	—	ber.

Die aus dieser Tabelle ersichtliche Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Zahlenbilder ist als Kontrolle eines Wahrscheinlichkeitsgesetzes gewiss ganz vortrefflich zu nennen.

Das Charakteristische dieser Zahlengesetze liegt darin, dass eine dem Mittelwert nahe Teilchenzahl ($n=1$ oder $n=2$) sich zu wiederholen, eventuell zu vermehren oder zu vermindern pflegt, dass dagegen auf eine Zahl ($n=4$) oder ($n=5$) im nächsten Zeitintervall fast ausnahmslos eine kleinere Zahl (m) folgt. Stimmt also die Anfangskonzentration ungefähr mit der normalen (entsprechend der umgebenden Flüssigkeit) überein, so treten positive oder negative Änderungen

gleich wahrscheinlich ~~ein~~ ein. Ist sie dagegen erheblich grösser als die normale, so tritt anfangs fast sicher ein teilweiser Ausgleich derselben ein, was eben für die irreversible Diffusion bezeichnend ist. Trotzdem muss natürlich im Laufe langer Zeiträume jede Zahlengruppe (n m) ebenso häufig auftreten wie die umgekehrte Gruppe (m n), so dass die seinerzeit von Loschmidt geforderte prinzipielle Umkehrbarkeit aller molekularen Vorgänge hier verwirklicht ist.

Es kommt also offenbar Alles auf die Zeitdauer an, welche durchschnittlich zwischen wiederholtem Auftreten einer und derselben Teilchenzahl zu verfliessen pflegt. Auch hiefür lässt sich eine theoretische Formel*) entwickeln, deren Resultate, verglichen mit den experimentell gefundenen durchschnittlichen Wiederkehrzeiten, in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt sind (wobei die Intervalldauer 1/39 Min. als Einheit angenommen ist).

Durchschnittliche Wiederkehrzeiten Θ.

n =	0	1	2	3	4
Θ exp.	4·48	3·09	3·98	7·13	16·0
Θ ber.	5·54	3·16	4·05	8·09	20·9

Es wiederholt sich also z.B. die Zahl 2 durchschnittlich nach je 4 Intervallen. Die grösste von Svedberg in jener Reihe beobachtete Zahl beträgt 7 und sie erschien nur einmal. Tatsächlich berechnet man aus der für grosse n giltigen Näherungsformel

$$\Theta = \tau e^{\nu} \nu^{-n} n! \qquad --- \quad (10)$$

dass ihre ~~W~~ Wiederkehrzeit 1105 Intervalle beträgt.

Wie rasch nun diese Grösse wächst, wenn es sich um sehr abnormale Zustände handelt, ersehen wir, wenn wir sie beispielsweise für $n = 17$ berechnen. Es ergibt sich: $\Theta = 10^{13}\tau$, also ungefähr 500.000 Jahre, falls die Messungen in dem von Svedberg gewählten Tempo fortgesetzt würden. Falls man also von einer solchen Konzentration als ~~Ausgangs~~ Anfangszustand ausgeht, ~~kann~~ wird man eine Rückkehr desselben nie erleben. Das erklärt uns wohl vollkommen, wieso eine und dieselbe Erscheinung uns einmal als reversible, der Brown'schen Bewegung analoge Konzentrationsschwankung erscheint, wenn nämlich der Anfangszustand sehr wenig vom normalen entfernt ist, das andere Mal als scheinbar irreversible Diffusion, wenn es sich nämlich um relativ abnormale Anfangszustände handelt.

Noch viel krasser treten übrigens diese quantitativen Unterschiede hervor, wenn es sich um Fälle handelt, wo die Normalzahl ν eine grössere ist; dann ist der Bereich der beobachtbaren Reversibilität noch viel enger umgrenzt, und zwar so dass die Grössenordnung desselben mit einer für die Praxis vielleicht genügenden Annäherung etwa durch den 2–10 fachen Bereich der

*) ~~[illegible]~~ a.a.O. ausserdem: M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. 124, 339, 1915.

mittleren Konzentrationsschwankung $\sqrt{\overline{\delta^2}}$ definiert wird.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass diese Erwägungen offenbar auch die Geltungsgrenzen der üblichen Formulierungen des Entropiesatzes bestimmen, mit welchen ja die hier behandelten Konzentrationsschwankungen — ebenso wie die Brown'sche Molekularbewegung — in direktem Widerspruch stehen. Eine einfache Rechnung zeigt uns, dass einer Ansammlung von n Teilchen in einem Volum, auf welches normalmässig ν Teilchen entfallen, eine Arbeitsleistung seitens des osmotischen Druckes, im Betrage von $\nu \frac{RT}{N} \log \frac{n}{\nu}$, entspricht. Wenn wir also in jenem Svedberg'schen Versuch die Zahl 7 erscheinen sehen, so bedeutet dies, dass eine Arbeit von cca. 10^{-13} Erg. „von selbst" auf Kosten der Umgebungswärme geleistet wurde.

Trotzdem aber besteht der Satz von der Unmöglichkeit des perpetuum mobile — in des Wortes eigentlicher Bedeutung als dauernd wirkender automatischer Maschine — vollkommen zu Recht, da jene Schwankungen nur vom molekularen Zufall abhängen und sich auf keine Weise in eine regelmässige Arbeitsquelle zusammenfassen lassen. Diese Anschauungen habe ich bei anderer Gelegenheit*) eingehender ~~behandelt~~ dargestellt; da die obigen Erscheinungen aber das erste Beispiel bilden, an welchem sich sowohl theoretisch wie experimentell der allmähliche Übergang zwischen dem Bereich der mikroskopischen Molekularkinetik und der Thermodynamik in ganz exakter Weise verfolgen lässt, wollte ich nicht unterlassen, auch an dieser Stelle darauf hinweisen, dass beide Gesichtspunkte widerspruchslos vereinbar sind, sofern man das heute schon genügend widerlegte Dogma von der unbegrenzten Geltigkeit des Entropiesatzes fallen lässt.

Wenn man schliesslich die Art des zugrundeliegenden experimentellen Materials und die Tragweite der daraus entspringenden Schlüsse noch einmal überblickt, wird man wohl ein Gefühl der Verwunderung nicht unterdrücken können, wie viel Weisheit in einer scheinbar ganz regellosen Zahlenreihe nach Art der Svedberg'schen (oder in einer Momentaufnahme des Bodensatzes einer kolloiden Lösung) enthalten ist.

---

*) M. v. Smoluchowski, Phys. Z. S. 13, 1069, 1912; Göttinger Vorträge ü. kinet. Theorie, Teubner 1914 p. 89.

Adresse des Verfassers: Prof. Dr. M. v. Smoluchowski, Krakau, Studencka 27

[illegible] Kolloid Zeitschr. (Wo. Ostwald) 11/2 1916 1

11

(Theoretische) Studien über ~~Emulsionsstatistik~~ Kolloidstatistik und (den Mechanismus der) Diffusion.

~~Kolloid-statistische Untersuchungsmethoden~~

Einer freundlichen Anregung der geehrten Schriftleitung folgend, möchte ich im Folgenden eine zusammenfassende Übersicht über einen neuen, Erfolg versprechenden Zweig der Kolloidforschung geben, für welchen man vielleicht kurz „Kolloidstatistik" bezeichnen könnte.

Die Entwicklung derselben gelang von (aus *) gewissen theoretischen Untersuchungen, welche ich im J. 1903 und 1904 betreffs der Wahrscheinlichkeit des Auftretens automatischer Dichte- und Konzentrationsschwankungen in Gasen und Lösungen angestellt hatte, und welche auch hier kurz berichtet werden müssen. Ohne alle Rechnung ist nämlich klar, dass die Moleküle (resp. Kolloidteilchen in einem gewissen Vol.) nicht genau gleichförmig angeordnet sein können, denn das wäre gleichbedeutend mit der Regelmässigkeit der Anordnung, welche für den krystallinischen Zustand charakteristisch ist. Als Mass der Ungleichförmigkeit (bezogen auf ein gewisses Volum) der Verteilung führt man am Besten *) den Betrag der sog. mittleren Schwankung ein $\overline{\delta^2}$ (d. i. den quadratischen Durchschnittswert der Verdichtungsquadrate. Hiefür ergab nun jene molekulartheoretische Rechnung die einfache Formel, dass diese Grösse nur von der (Zahl v, bzw. der Grösse des betrachteten Volumens V der auf jenes Volum entfallenden Teilchen) von der Zustandsgleichung der betreffenden Lösung (od. Gases) abhängt. Üben die Teilchen (od. Gasmoleküle) keine Anziehungs- oder Abstossungskräfte auf einander aus, gilt also das Gesetz von Boyle-Charles (bzw. Van t'Hoff), so wird $\overline{\delta^2} = \frac{1}{v}$

Und zwar lässt sich jene Beziehung für den Fall kolloider Lösungen am Besten in der Form darstellen:

$$\overline{\delta^2} = \frac{HT}{N}\frac{\beta}{V}$$

in welcher H die allgemeine Gaskonstante, N die Loschmidt-Avogadro'sche Zahl, T die absolute Temp. und β die (osmotische) Kompressibilität $\beta = \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}$ bedeutet.

Für den Fall, wenn die Teilchen keinerlei Anziehungs oder Abstossungskräfte auf einander ausüben, wenn also für den osmotischen Druck das Boyle'sche Gesetz gilt, reduziert sich dieselbe auf: *)

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{v}$$

Damit ist das Verdichtungsquadrat gleich dem reziproken Werte der durchschnittlich auf das betrachtete Volum entfallenden Teilchenzahl.

Wird der betreffende Kompressibilitätskoeffizient mit β_0 bezeichnet, so kann man ( ) auch in der übersichtlichen Form schreiben:

$$\beta = \beta_0 v \overline{\delta^2}$$

Der Sinn dieser Beziehung ist übrigens auch ohne jede Rechnung verständlich, denn eine Vergrösserung des Verdichtungsquadrates $\overline{\delta^2}$ (Neigung zur Schwarmbildung) weist offenbar auf innere Anziehungskräfte hin, welche gleichzeitig eine Vermehrung der Kompressibilität bewirken müssen, während eine auf Überwiegen der abstossenden Kräfte beruhende übergrosse Gleichförmigkeit mit einer Verminderung d. Kompr. parallel geht.

*) R. Lorenz Zitat

~~Ein~~ ~~Aufnahme~~ Jene Inhomogenitäten der Dichte resp. Konzentration welche unter Umständen (im krit. Lösungspunkt, in ~~stark~~ grob kolloidalen Lösungen) sich besonders unverhältnismäßig steigern geben sich (optisch als Opaleszenz (Tyndall'sches Phänomen) zu erkennen, und ~~die Stellung~~ ~~Arbeit der Grundlage der~~ (bekanntlich) (für weitere Forschung auf [illegible] ausarbeiten) auf diesem Gebiete hat jene Theorie bereits manche mannigfaltige experimentelle Bestätigungen und auch [illegible] Ergänzungen erfahren. *) Ohne hierauf an dieser Stelle näher einzugehen, wollen wir etwas eingehender die direkten Anwendungen jener Überlegungen auf statistische Zählungen von ~~[illegible]~~ Kolloidteilchen ~~[illegible]~~ betreffen, welche gemäß dem oben Gesagten ~~zur Ableitung~~ die Erkenntnis der Gesetze des osmotischen Druckes und ~~der Konstante~~ der zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte ermöglichen.

Offenbar ~~gibt~~ es sind zwei Methoden zur Bestimmung des Schwankungsquadrates $\overline{\delta^2}$ denkbar: entweder wird (eine mikrophotographische Aufnahme einer planparallelen (Schichte hergestellt, auf welcher sodann die Teilchen-Zahl ν für gleichgroße neben einander liegende (eine große Anzahl Teilchen enthaltende- Flächen-~~Volum~~elemente ~~bestimmt~~ wird ~~[illegible]~~ oder aber es ~~sind die Veränderungen~~ wird die ~~[illegible]~~ Zahl ν für ein und dasselbe Volumelement zu wiederholten Malen ermittelt bestimmt, wobei photographische oder (subjektive Beobachtung (bei sichtbaren Teilchen) angewendet werden kann.

Svedberg hat (das Verdienst) diese systematischen Zählungen zum ersten Mal als Forschungsmittel (praktisch angewendet (zu haben). Er bediente sich der ~~[illegible]~~ subjektiven Methode, indem er mittels ~~[illegible]~~ sehr verengter Okularblende einen kleinen Teil der im Spaltultramikroskop zur Untersuchung kommenden Kolloid-Schichte beobachtete, welche ~~[illegible]~~ mittels rotierenden Sektors in äquidistanten Zeitpunkten (36 mal pro Minute) durchleuchtet wurde.

~~Als charakteristisches Beispiel einer solchen~~

Die Zahl der jedesmal gerade sichtbaren Teilchen wurde notiert, und so kamen lange Beobachtungsreihen zustande, von denen als charakteristisches Beispiel (der Anfang einer auf eine sehr verdünnte Goldlösung bezüglichen angeführt und graphisch illustriert?

sei nun:

Letztere ~~Z~~ Zahlenreihe, welche 518 Beobachtungen umfasst, gibt als (Resultat des arithmetischen Mittel (von $\bar{\nu}$ das Schwankungsquadrat ~~[illegible]~~ (welches sich am einfachsten nach der Formel $\overline{\delta^2} = \frac{1}{k}\sum_0^k \nu^2 - \bar{\nu}^2$ berechnen lässt) Aus der Theorie ... Formel ...) würde $\overline{\delta^2} =$ ~~[illegible]~~ ( ) den Wert folgen ~~[illegible]~~, welche vortreffliche Übereinstimmung ~~[illegible]~~ die Giltigkeit des Boyle'schen Gesetzes beweist. Daß letzteres für stark verdünnte Lösungen (anwendbar sein) muss, war von vornherein klar, daher kann man Svedberg's Messungen, welche die Giltigkeit von ( ) ~~[illegible]~~ für starke Verdünnung erweisen, sowie analoge Resultate von Iljin als eine Verification der ~~[illegible]~~ Grundlagen der Molekularstatistik betrachten.

~~[illegible]~~ Hervorragendes Interesse bietet aber nun die Frage nach den bei größeren Konzentrationen auftretenden (und so einer [illegible] Hauptproblem der Kolloidforschung [illegible]) Abweichungen, welche ~~[illegible]~~ die Gesetze der zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte ~~[illegible]~~ erkennen lassen Aufschlüsse geben. Diesbezüglich geben die Svedberg'schen Messungen und seiner Mitarbeiter *) (an einer großen Reihe [illegible]) das ~~[illegible]~~ auffallende Resultat, daß beträchtliche Abweichungen von der Boyle'schen Volumen-Kompressibilität (bereits bei Konzentrationen von der Größenordnung $10^5 - 10^6$ auftreten (und zwar im Sinne einer Verminderung derselben —

Es scheint jedoch, daß diese Ergebnisse ~~[illegible]~~ im Wesentlichen auf [illegible] der subjektiven Zähl-Beobachtungsmethode anhaftende Fehlerquellen zurückzuführen sind ~~beeinflusst sind~~. ~~Sehr bedenklich war es dass [illegible]~~ (noch [illegible] bei einer Untersuchung die (einer anderen) ([illegible])

Ein [illegible] 26 ~~[illegible]~~

$$e^{-\frac{N}{HT}\chi(\varepsilon)}\,d\varepsilon$$

$$\int_{V_0}^{V}(p-p_0)\,dV = \frac{(V-V_0)^2}{2}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_0$$

$$= \frac{\delta^2}{2}V_0\left(v\frac{\partial p}{\partial v}\right)$$

$$\frac{V-V_0}{V_0} = \delta$$

$$p = \frac{(n)HT}{V}$$

$$V\frac{\partial p}{\partial V} = p$$

$$\delta^2 = \frac{HT}{N}\frac{1}{V}\frac{1}{\frac{(n)HT}{V}} = \frac{1}{(n)N} = \frac{1}{\nu}$$

$$e^{-\frac{N}{HT}\frac{V_0}{2}\frac{1}{\beta}\cdot\delta^2}$$

$$\int e^{-\alpha\delta^2}d\delta = -\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\int \delta^2 e^{-\alpha\delta^2}d\delta = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$$

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{2\alpha} = \frac{HT}{N}\frac{\beta}{V_0}$$

$$\frac{RTm\nu}{V_0\nu}\beta = \frac{RT\rho}{\nu}\beta$$

(ρ = Dichte der Emulsionsteilchen pro 1 cm³ Emulsion)

$$\boxed{\frac{HT}{N} = \frac{RT\rho}{\nu}}\;!$$

Also wird die Zahl ν der vorhandenen Teilchen in gleich großen Volumteilen bald größer bald kleiner sein als der Durchschnittswert n welcher bei gleichmäßiger Verteilung (denkbar) resultieren würde, so dass der Betrag $\delta = \frac{n-\nu}{\nu}$ der Verdichtung in aufeinanderfolgenden Teilen unregelmäßig positive und negative Werte annimmt.

* Fortsetzung in einer späteren bezw. Unters.

[6]

Methode ausgeführt wurde, das Boyle'sche Gesetz (doch annähernd wohl) in jenem Konzentrationsgebiet ganz gut bestätigt fand.

~~Zu bemerken~~ Da aber (unlängst) Costantin nach beiden Methoden in vollkommen übereinstimmender Weise zu dem Resultat gekommen ist, dass (für eine Gummigutt-lösung) das B. G. bis zu einer Volum Konzentration von sehr angenähert gültig bleibt, dass erst von da an eine zunehmende Verminderung der Kompressibilität eintrete, kann man diese Frage wohl als entschieden ansehen. ~~Costantin's Zählungen sind~~

Die Überlegenheit der Unterschied zw. Svedberg und der Messungen Costantin's liegt darin, dass letzterer dabei die objektive photographische Zählmethode verwendete. ~~Es scheint~~ Subjektive Beobachtung scheint dadurch systematische Fehler im Sinne einer Verminderung d. F. hervorzurufen, an dem s. F. zu leiden

dass (im stark verengten Gesichtsfeld vorliegendes) stärker konz. Lösungen, auszuwenden ist in den Rand

dass betrachtete Volum nicht genügend scharf abgrenzen lässt und

Zahlen

Perrin schliesst aus (einer Discussion der) Costantin'schen Messungen, dass die Verminderung der Kompressibilität durch das Covolumen der Teilchen (nicht hinreichend) erklärt werde und dass sie der Existenz abstossender Fernkräfte zuzuschreiben sei, über deren Natur er gewisse Vermutung äussert welche er mit d. elektr. Doppelschicht

Von einer Weiterführung derartiger Untersuchungen unter verschiedenen Versuchsbedingungen sehr erwünscht. kann man sich noch gute Erfolge versprechen.

Wie schon erwähnt, kann man Aufschluss über die obigen Fragen auch mittels einer zweiten kolloidstatistischen Methode erhalten, welche auf der von Einstein und mir theoretisch vorausgesehenen und später – unabhängig davon? – von Perrin eingehend experimentell untersuchten Tatsache beruht, dass kolloide Lösungen sich im Schwerefeld (mit variabler Dichte) in ähnlicher Weise verteilen wie eine Gasatmosphäre. In verdünnten Lösungen, wo das Boyle'sche Gesetz Anwendung findet, gilt daher die gewöhnliche barometrische Exponentialformel, und auf der experimentellen Bestimmung der Constanten derselben ~~ermöglicht~~ basiert das von Perrin am meisten verwendete Verfahren zur Berechnung der Loschmidt-Avogadro Zahl.

Während Perrin und seine Mitarbeiter in ihren (diesbezüglichen) bekannten Arbeiten die Verteilung mittels (subjektiver oder photographischer) Abzählung in äquidistanten Horizontalschnitten bestimmten, stellte Costantin in der oben erwähnten Arbeit photographische Aufnahmen einer (dünnen) vertikalen Schichte her, welche ihm erlaubten, die Abzählung bis zu den stark konzentrierten Schichten fortzusetzen, in denen bereits erhebliche Abweichungen vom Exponentialgesetz auftraten. Auf eine einfache, von Perrin angegebene Art liessen sich aus denselben die vorher erwähnten Kompressibilitätswerte berechnen.

~~Handelt es sich um die~~ Wenn man nun diese Methode mit der vorher dargestellten vergleicht, so ist zu bemerken dass (Beobachtung des) Gravitationsgleichgewichts leichter mit einem Schlage die Genauigkeit der Zustandsgleichung über ein weites Gebiet kontrollieren lässt, dass aber ohne Anwendung eine (vollkommene Gleichheit aller Kolloidteilchen zur wesentlichen) Voraussetzung hat, während dies für die Methode der Konzentrationsschwankungen ganz gleichgültig ist. Das ist ein für die Genauigkeit der letzteren offenbar sehr günstiger Umstand.

$\frac{100}{20}$ 55.2 = 550   36.12 = 432

Het es dagegen die Form ~~eines zylindrischen~~ Zylinders von Radius a, dessen Mantelflächen die Teilchen ~~durch~~ überschreiten können, während die Grundflächen fest sind, so gilt [illegible]:

$$P = 1 - \alpha + \alpha^2 - \frac{5}{6}\alpha^3 + \frac{7}{12}\alpha^4 - \frac{7}{20}\alpha^5 + \frac{1}{180}\alpha^6$$

wo $\alpha = \frac{a^2}{4Dt}$

Gehen wir nun zu einem weiteren Zweig Problem der Kolloidstatistik über: zur Untersuchung der zeitlichen Veränderlichkeit der im ersten Abschnitt besprochenen ~~Dichte~~ Konzentrations-Unterschiede Schwankungen.

Als Maß dieser zeitlichen Veränderlichkeit oder kurz gesagt: der Schwankungsgeschwindigkeit wird man passender Weise das mittlere Änderungsquadrat an (d. i. den ~~Durchschnittlichen~~ Durchschnittswert der Quadrate der Differenzen zweier aufeinanderfolgender Zahlen welche durch die „Zacken" der bezüglichen Zahlenlinie illustriert wird

~~Offenbar ...~~ Von vorneherein ist begreiflich, dass die Größe jener Inhomogenitäten (Schwankungen) und die Änderungsgeschwindigkeit derselben ~~von wesentlich~~ verschiedenen ~~Einflüssen abhängen~~

Erscheinungen bilden die von einander weitgehend unabhängig sind und von ganz verschiedenen Umständen bedingt werden.

Letztere wird ja offenbar durch die Brown'sche Molekularbewegung verursacht und muss daher (beispielsweise) mit wachsender Viskosität des Lösungsmittels abnehmen, während die (nur mit der Konzentration zusammenhängende) mittlere Größe der Konzentrationsschwankungen davon gar nicht berührt wird. Dies hatte Svedberg durch vergleichende Versuche an Koll. Lösungen erwiesen, in welchen die Viskosität durch Zusatz von Zucker, Harnstoff u. dgl. enorm vermindert.

Zu einer quantitativen Untersuchung der ganzen Frage ist die Einführung eines neuen Maßes der zeitlichen Veränderlichkeit erforderlich und zwar wollen wir als solches das mittlere Änderungsquadrat $\overline{\Delta^2}$ annehmen.

Wir bilden uns also im obigen Falle die Quadrate der Differenzen je zweier aufeinanderfolgender Teilchenzahlen (. . . . .) und ermitteln den Durchschnittswert derselben, was für die ganze Svedberg'sche Reihe $\Delta^2 =$ ergibt.

Für diese Größe habe ich nun unlängst mittels recht komplizierter Rechnungen*), auf deren Details hier einzugehen wohl nicht nötig ist, die Beziehung $\overline{\Delta^2} = 2\nu P$ abgeleitet, wo P eine Größe ist, welche mit dem Diffusionskoeffizienten D der Kolloidsubstanz, der Länge des zwischen aufeinanderfolgenden Beobachtungen verflossenen Zeitintervalls τ und der Gestalt und Größe des betrachteten Volumens zusammenhängt, und

[sich physikalisch interpretieren lässt als derjenige Bruchteil einer anfänglich das betrachtete Volum erfüllenden Kolloidsubstanz, welcher in der Zeit τ in das äußere Medium hinüber diffundieren würde, falls letzteres anfänglich aus reinem Lösungsmittel bestanden hätte

Hat das optisch abgegrenzte Volum sowie in Svedbergs Versuchen die Gestalt einer planparallelen Schicht von der (relativ geringen) Dicke h, so lässt sich P für Zeiten τ, welche nicht allzu kurz sind, mittels der Näherungsformel berechnen:

$$P = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\beta - \frac{1}{2!}\frac{\beta^3}{3} + \frac{1}{3!}\frac{\beta^5}{5} - \frac{1}{4!}\frac{\beta^7}{7} \ldots\right)$$

Für andere Fällen lassen sich analoge Formeln ableiten.

wobei β eine Abkürzung bedeutet für: $\beta = \frac{h}{2\sqrt{D\tau}}$.

Um nun eine Vergleichung mit Svedbergs Messungen anzustellen, berechnen wir den Diffusionskoeffizient D kugelförmiger Teilchen (vom Radius a und im Lösungsmittel von der Zähigkeit μ) (unter Voraussetzung) nach der Formel Einstein's:

$$D = \frac{HT}{N}\frac{1}{6\pi\mu a}$$

Setzt man hierin die von Svedberg angegebenen Dimensionen der Goldteilchen ein, so ergibt sich $D = 1.4 \cdot 10^{-7}$ und daraus berechnet sich mit Hilfe von ( ) und ( ) der theoretische Wert des Änderungsquadrates $\overline{\Delta^2} = 2.60$; die Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert 2.25 ist in Anbetracht der nur beiläufigen Kenntnis der zur Rechnung verwendeten Größen ganz befriedigend; an jenen, mittels Kunstflüssigkeit hergestellten Solen überhaupt nur der Unterschied auch davon herrührt dass Svedberg benutzte die Brown'sche Bewegung

Dabei sind Colantini's Zählung

$$\alpha = \frac{m\left(1-\frac{\rho}{\rho_1}\right) g N}{RT}$$

etwas verlangsamt ist, was (wahrscheinlich von unregelmässigen Gestalt der Goldteilchen herrührt.

Weiteres Zahlenmaterial, welches sich analog wie jene Svedberg'schen Reihe (zur Kontrolle unserer Theorie verwenden liesse, liegt bisher nicht vor. Nur teilte mir Dr. A. Westgren unlängst mit, dass er eine experimentelle Verification mit günstigem Erfolge ausgeführt habe.

Die praktische Anwendbarkeit derartiger Untersuchungen liegt wohl hauptsächlich darin, dass sie erlauben (umgekehrt aus dem beobachteten $\overline{\Delta^2}$ (den Koeffizienten β und aus demselben den Wert des D zu berechnen. Zu seiner Realität, dass eine derartige Zahlenreihe, einfach durch Registrierung der momentan sichtbaren Teilchenzahlen erhalten, ein grosses und ganz einfaches Mittel bildet, einerseits die osmotische Kompressibilität, andererseits den (sowohl für Diffusion wie für Brown'sche Bewegung massgebenden Koeffizienten) des Kolloidteilchen bestimmen. Letzterer lässt sich natürlich auch durch (direkte Beobachtung der Brown'schen Bewegung ermitteln, mit welchen er durch die bekannte Gleichung zusammenhängt: indem die

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt$$

doch dürfte obige Methode bequemer und genauer sein als die direkte Messung der Teilchen Verschiebungen.

Die in Rede stehenden Erscheinungen erwecken noch besondere Beachtung wegen der (sehr interessanten) Einblicke

Vom theoretischen Standpunkt aus die sie in den Mechanismus der Irreversibilität und des II. Hauptsatzes gewähren, und dies wollen wir mit spezieller Beziehung auf die Kolloidphysik forschung noch etwas näher erläutern. Schon aus dem Vorhergehenden ist klar, welch enger innerer Zusammenhang zwischen drei zusammengehörigen Erscheinungs-Phänomene besteht: Diffusion einerseits, der Brown'schen Molekular-Bewegung und der Konzentrationsveränderlichkeit andererseits.

Letztere beiden Erscheinungen, unterscheiden sich untereinander nur durch den Standpunkt, indem bei der Brown'schen Bewegung die Bewegungsvorgänge der individuellen Teilchen verfolgt werden, während in obigen die in einem entsendenden Volumteil (der Lösung) vor sich gehenden Ein- und Austrittsereignisse der Teilchen ins Auge gefasst werden. Ein- und Austritte der Kolloidteilchen.

Beide Erscheinungen bilden jede in etwas anderem Sinne in etwas verschiedener Hinsicht – eine mikroskopisch kinematographische Analyse (des Vorganges welchen was man sonst im makros Diffusion nennt.

Nun scheint aber ein Widerspruch darin zu liegen, dass die Diffusion als Grundtypus eines irreversiblen Vorganges gilt, während obige Zahlenänderungen sich offenbar reversibel verhalten [oder vielmehr durch automatische Umkehrungen (Oszillationen) charakterisiert sind.] Um diese Verhältnisse besser zu überblicken, habe ich eine detaillierte Statistik der in Svedberg's Zahlenreihe enthaltenen (517) Gruppen je zweier aufeinanderfolgender Zahlen (n m), untersucht, und andererseits berechnet, wie häufig der Theorie zufolge unter den in jenen Versuchen gegebenen Umständen (eine gewisse Teilchenzahl n, von einer gewissen anderen Zahl m gefolgt, auftreten sollte.

Die Tabelle zeigt vor Allem die Übereinstimmung des experimentellen und theoretischen Zahlenbildes (aus der Tabelle ( ) ersichtliche) ist gewiss vortrefflich zu nennen. als Kontrolle eines Wahrscheinlichkeitsgesetzes

[6]

[illegible]

Ist also die Anfangskonz. ungefähr gleich der normalen (entspr. der ungeb. Flüssigkeit) so ~~treten~~ positive oder negative Änderung eintreten, können

[illegible]

Verschiebungen.

[illegible]

(5|7)

Wenn man sich schliesslich die Art des zugrunde liegenden experimentellen Materials und die Tragweite der daraus ~~entwickelten~~ ableitbaren entwickelbaren Schlüsse Aufschlüsse noch einmal zurückruft so ~~ist~~ wird man wohl die Verwunderung nicht unterdrücken können wie viel Weisheit in einer scheinbar unregelmässigen Zahlenreihe nach Art der ~~Sandbergischen~~ ~~(oder in einer~~ ~~Anordnung~~

der Ordinaten einer Kolloidkurve enthalten ist.

[illegible]

im Laufe langer Zeiträume jede Zahlengruppe eben so häufig auftreten wie die umgekehrte Gruppe ... (Das Charakteristische jener Zahlengruppen ist darin, dass eine dem Mittelwert nahe Teilchenzahl 1 oder 2 sich zu vermehren oder zu vermindern pflegt, dass dagegen auf eine Zahl 4 oder 5 (im nächsten Zeitintervall) fast ausnahmslos eine niedrigere Zahl gefolgt. (Ist sie dagegen Konzentration erheblich grösser als die normale (der umgebenden Flüssigkeit entsprechende) so tritt anfangs fast sicher ein teilweiser Ausgleich (derselben) ein, was eben für die irreversible Diffusion bezeichnend ist. Trotzdem muss natürlich ... so dass die seinerzeit von Loschmidt geforderte prinzipielle Umkehrbarkeit aller der molekularen Vorgänge hier realisiert ist.

Es kommt also offenbar Alles auf die (Zeitdauer an, welche) durchschnittlich zwischen wiederholten Auftreten einer und derselben Teilchenzahl zu verfliessen pflegt. Auch hierfür lässt sich eine theoretische Formel entwickeln, deren Resultate, verglichen mit den experimentellen Wiederkehrzeiten, in Tabelle ( ) zusammengestellt sind, (wobei die Intervalldauer 1/39 Min. als Einheit angenommen ist).

Es wiederholt sich also z. B. die Teilchenzahl 2 durchschnittlich nach je 4 Intervallen. Die grösste in jener Reihe von Svedberg beobachtete Zahl beträgt 7 und sie erschien nur einmal. Tatsächlich berechnet man, dass ihre durchschnittliche Wiederkehrzeit 1105 Intervalle beträgt.

(aus der für grosse n geltigen Näherungsformel $\theta = \tau \frac{e^{\nu} n!}{\nu^{n}} = \tau e^{\nu} \nu^{-n} n!$)

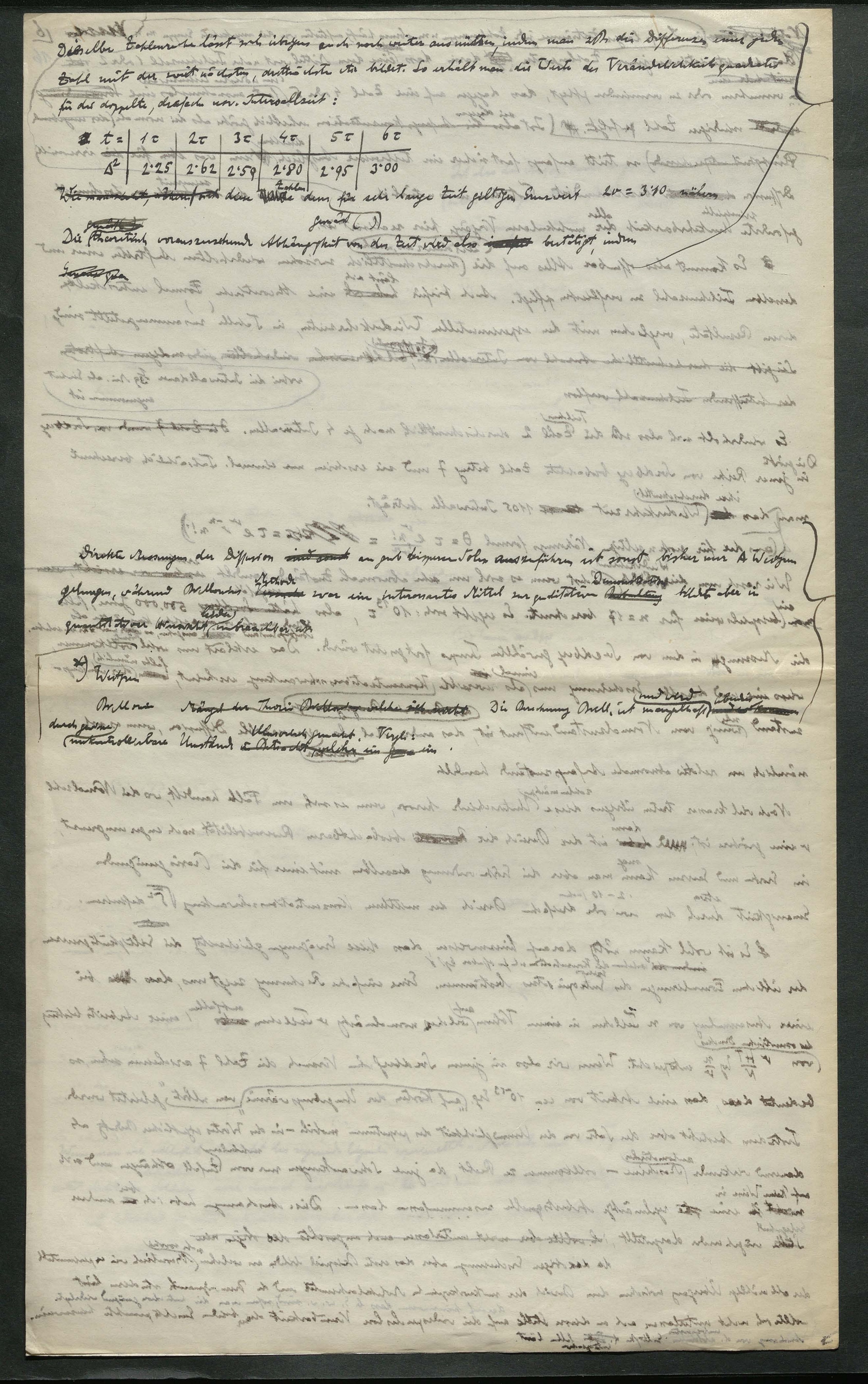
Wie rasch nun die Wiederkehrzeit wächst, wenn es sich um sehr abnormale Zustände handelt, ersehen wir, wenn wir sie beispielsweise für n = 17 berechnen. Es ergibt sich: $10^{13} \tau$, also ungefähr 500.000 Jahre, falls die Messungen in dem von Svedberg gewählten Tempo fortgesetzt würden. Das erklärt uns wohl vollkommen, wieso eine und dieselbe Erscheinung uns einmal als reversible Konzentrationsschwankung erscheint, falls nämlich der Anfangszustand sehr wenig vom Normalzustand entfernt ist, das andere Mal als irreversible Diffusion, wenn es sich nämlich um relativ abnormale Anfangszustände handelt.

Noch viel krasser treten übrigens diese zahlenmässigen Unterschiede hervor, wenn es sich um Fälle handelt, wo die Normalzahl v eine grössere ist; dann ist der Bereich der beobachtbaren Reversibilität noch enger umgrenzt, im Grossen und Ganzen kann man aber die Grössenordnung desselben mit einer für die Praxis genügenden Genauigkeit durch den etwa 2–10 fachen Bereich der mittleren Konzentrationsschwankung $\sqrt{\overline{\delta^2}}$ definieren.

Es ist wohl kaum nötig darauf hinzuweisen, dass diese Erwägungen gleichzeitig die Giltigkeitsgrenzen der üblichen Formulierungen des Entropiesatzes bestimmen. Eine einfache Rechnung zeigt uns, dass bei einer Ansammlung von n Teilchen in einem Volum, auf welches normalmässig v Teilchen entfallen, einer Arbeitsleistung des osmotischen Druckes von $\nu \frac{HT}{N} \lg \frac{n}{\nu}$ entspricht. Wenn wir also in jenem Svedberg'schen Versuch die Zahl 7 erscheinen sehen, so bedeutet das, dass eine Arbeit von ca 10^{-13} Erg. „auf Kosten der Umgebungswärme" „von selbst" geleistet wurde.

Trotzdem besteht aber der Satz von der Unmöglichkeit des perpetuum mobile – in des Wortes eigentlicher Bedeutung als dauernd wirkende automatische Maschine – vollkommen zu Recht, da jene Schwankungen nur vom molekularen Zufall abhängen und sich auf keine Weise in eine regelmässige Arbeitsquelle zusammenfassen lassen. Diese Anschauung habe ich bei anderer Gelegenheit ausführlicher dargestellt,

da die obigen Erscheinungen aber das erste Beispiel bilden, an welchem sich sowohl theoretisch wie experimentell der allmähliche Übergang zwischen dem Bereich der makroskopischen Molekularkinetik und der Thermodynamik studieren lässt, sofern man die ... genügend ... wollte ich nicht unterlassen auch an dieser Stelle auf die widerspruchslose Vereinbarkeit dieser beiden Gesichtspunkte hinzuweisen, darauf hinzuweisen dass ... Anschauung von d. unbegrenzten absoluten Giltigkeit d. Entropiesatzes fallen lässt.



Dieselbe Zahlenreihe lässt sich übrigens auch noch weiter ausnützen indem man z.B. die Differenz einer jeden Zahl mit der weit nächsten, drittnächsten etc. bildet. So erhält man die Werte des Veränderlichkeitsquadrates für das doppelte, dreifache usw. Intervallzeit:

$t =$	1τ	2τ	3τ	4τ	5τ	6τ
Δ^2	2·25	2·62	2·59	2·80	2·95	3·00

~~Wie man sieht, scheinen~~ diese ~~Werte~~ Zahlen dem für sehr lange Zeit giltigen Grenzwert $2\nu = 3{\cdot}10$ ~~nahen~~ genähert (?)

Die theoretisch vorauszusehende Abhängigkeit von der Zeit wird also ~~[illegible]~~ bestätigt, indem

Direkte Messungen der Diffusion ~~sind sonst~~ an gut bekannten Solen auszuführen ist sonst bisher nur A. Westgren gelungen, während Mc Bains ~~[illegible]~~ Methode war ein interessantes Mittel zur qualitativen ~~[illegible]~~ Demonstration bildet aber in quantitativer Hinsicht leider unbrauchbar ist.

*) Westgren

Mc Bain ~~Mängel der Theorie [illegible] welche [illegible]~~ Die Anordnung McB. ist mangelhaft und wird ~~[illegible]~~ Ebenfalls durch gewisse unkontrollierbare Umstände unsicher gemacht, s. Vergl.: ~~[illegible] welche ein [illegible]~~ ein.

$\frac{\ldots}{\sqrt{6}} - \frac{2x\sqrt{2}}{\sqrt{6}} + 2\sqrt{6}$

$1 - \frac{\xi}{2} + \frac{3}{4}(x^2+y^2) + \frac{3\xi^2}{8} - \frac{15}{8}(x^2+y^2)\xi + \frac{25}{32}(x^4+y^4+6x^2y^2)$

$-x^2 + \frac{3}{2}(x^4+x^2y^2) +$

$+\frac{3}{2}\xi x^2 - \frac{5}{2}(x^4+3x^2y^2)$

$+x + \frac{\xi}{4} - \frac{1}{2}(x^2+y^2) - \frac{\xi^2}{4} + \frac{5}{4}(x^2+y^2)\xi - \frac{40}{32}(x^4+y^4+6x^2y^2)$

73

$= 3 + \frac{\xi}{2} + \frac{5x^2+y^2}{4} + \frac{\xi^2}{8} - \frac{\xi}{8}(15x^2+15y^2 - 16x^2 - 6y^2) + \frac{1}{32}[25(x^4+y^4) + 150x^2y^2 + 48x^4 + 48x^2y^2 - 40x^4 - 120x^2y^2]$

$-\frac{\xi}{8}(8x^2+9y^2)$

$\frac{33x^4+25y^4+78x^2y^2}{32}$

$\frac{3}{2}\left\{6 + \xi + \frac{10x^2+y^2+z^2}{4} + \frac{\xi^2}{4} - \frac{\xi}{8}(10x^2+9(y^2+z^2)) + \frac{66x^4+25(y^4+z^4)+78x^2(y^2+z^2)}{32}\right\}$

$14x^2+5(y^2+z^2)$

$3 + \frac{\xi}{2} + \frac{4x^2+y^2}{4} + \frac{\xi^2}{8} - \frac{\xi}{8}\left[15(x^2+y^2) - 16x^2 - 6(x^2+y^2)\right] + \frac{25(x^4+y^4+6x^2y^2) + 48(x^4+x^2y^2) - 80(x^4+3x^2y^2)}{32}$

240
198

$-7x^2+9y^2$

$\frac{-7x^4+25y^4-42x^2y^2}{32}$

$6 + \xi + \frac{2x^2+y^2+z^2}{4} + \frac{\xi^2}{4} + \frac{\xi}{8}(14x^2-9(y^2+z^2)) + \frac{-14x^4+25(y^4+z^4)-42x^2(y^2+z^2)}{32}$

$\frac{6x^2+5(y^2+z^2)}{4}$

$x^4\left[\frac{1}{4}+\frac{7}{4}-\frac{7}{16}\right] = \frac{32-7}{16} = \frac{25}{16}\cdot\frac{3}{2}$

$y^2z^2\left[\frac{2}{4}-\frac{9}{4}\right] = -\frac{7}{4}\cdot\frac{3}{2}$

$(y^4+z^4)\left[\frac{1}{4}-\frac{9}{8}+\frac{25}{32}\right] = \frac{8-36+25}{32} = -\frac{3}{32}\cdot\frac{3}{2}$

$x^2(y^2+z^2)\left[\frac{2}{4}+\frac{10}{8}-\frac{\ldots}{8}-\frac{21}{16}\right]$ ($+\frac{5}{8}$) $\frac{8+10-21}{16} = -\frac{3}{16}\cdot\frac{3}{2} = -\frac{9}{32}$

$$\frac{3}{2}x^2\Big\{\frac{\xi^2}{2}+\frac{2x^4+y^4+z^4+6x^2y^2+6x^2z^2}{16}+\xi(2x^2-y^2-z^2)-x^4-\frac{3x^2y^2+3x^2y^2+y^4+z^4}{2}$$

$$+\frac{2x^4+y^4+z^4-2x^2(y^2+z^2)}{4}-2x^4-3x^2(y^2+z^2)\Big\}+\frac{\xi}{4}(2x^2+y^2+z^2)-\frac{2x^4+y^4+z^4+6x^2(y^2+z^2)}{8}\Big\}$$

$$-\frac{(2x^2+y^2+z^2)}{2}\xi+\frac{3}{4}\left[2x^4+y^4+z^4-6x^2(y^2+z^2)\right]$$

$$\frac{x^4+y^4+z^4}{2}+\underbrace{x^2y^2+x^2z^2+y^2z^2}$$

$+\frac{x^4}{8}+\frac{1}{16}$ $+\frac{3}{8}$ -1

$+\frac{1}{2}+\frac{1}{4}$ $-\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}$

$-3+\frac{1}{2}$ -3

$+2+1$ $+1$ $-2y^2z^2$

$-\frac{3}{2}y^2z^2.$

$1-\frac{1}{8}+1$

$=-\frac{1}{8}\cdot\frac{3}{2}$

$2+\frac{1}{4}-\frac{1}{16}=\frac{35}{16}$

$-\frac{3}{2}-\frac{3}{8}=-\frac{15}{8}\cdot\frac{3}{2}$

$$\frac{1}{b_0}\left[c_2-c_1c_0\frac{b_1+d_1}{b_0^2}-\frac{c_0(b_2+d_2)}{b_0}-\frac{c_0b_1d_1}{b_0^2}+c_0\frac{(b_1+d_1)^2}{b_0^2}\right]$$

$$+\frac{3}{2}\left[-\frac{1}{4}\xi(x-y)^2+\frac{1}{8}(x-y)^4\right]$$

$$+3\left[-\frac{\xi}{4}(2x^2+y^2+z^2)+\frac{1}{8}\left[2x^4+y^4+z^4+6x^2(y^2+z^2)\right]\right]$$

Brulion artykułu do Kolloid-Zeitschrift 1916

[72]

do Kolloid-Zeit. 18
s. 190-195.

$$\frac{1\cdot 1 . 10^{-6}}{0\cdot 01} \quad \frac{(0\cdot 01)^2}{4\pi^2} = \frac{1\cdot 1}{4} . 10^{-9} = \frac{11}{4} \, \frac{. 10^{-10}}{a^2} = 1$$

$$a = \sqrt{\frac{11}{4}} \, . \, 10^{-5}$$

$$= \sqrt{2\cdot 75} \, . 10^{-5}$$

$$1\cdot 6 \, , 10^{-5}$$

$$2a = 3 . 10^{-5} = 300 \mu\mu$$

Theoretische Bemerkungen über die Viskosität der Kolloide.

In Würdigung der Bedeutung welche Viskositätsanomalien als Kennzeichen (sonst schwer qualitativ zugänglicher Vorgänge) gewisser Erscheinungen kolloider Lösungen besitzen ist in den letzten Jahren das experimentelle Studium d. Viskosität kolloider Lösungen von einer Reihe hervorragender Forscher in Angriff genommen worden. Es scheint mir jedoch dass in den diesbezüglichen theoretischen Überlegungen, welche meist an die schöne Arbeit Einsteins anknüpfen, häufig gewisse Missverständnisse auftreten und daher dürfte vielleicht eine präzise Zusammenfassung der (durch die hyd. V.th vorauszusehenden) Resultate nützlich sein. nicht unerwünscht sein.

Infolge der Einsteinschen Formel $\eta = \eta_0 [1 + \frac{5}{2} \varphi]$ sollte sich die Viskosität eines Suspensoids oder einer ergiebigen Emulsion (der Visk. des Lösungsmittels und) relativen Volumgehalt der dispersen Phase φ (ohne Rücksicht auf Dispersitätsgrad) linear ändern, (vorausgesetzt dass die Lösung eine verdünnte sei und dass die als starr vorausgesetzten Teilchen Kugelgestalt besitzen. Bekanntlich hatte Einstein anfangs infolge eines Rechenfehlers den Faktor von φ als Eins angegeben; in der obigen verbesserten Form stellt aber jenes Gesetz bis jetzt das einzige exakte Resultat auf diesem Gebiete dar. Es hat zwar Hatschek später eine Formel $\eta = \eta_0 [1 + \frac{9}{2} \varphi]$ abgeleitet, doch ist die betreffende Berechnung* unrichtig und daher diese Formel als einer allgemeinen Bedeutung rationeller Grundlage entbehrend abzulehnen.

Koll Z. 7, 301, 1910

* Sie stützt sich auf Fehlschlüsse das Stokes'sche Gesetz; dieses bezieht sich nur auf eine Kugel, die sich infolge äusserer Kräfte innerhalb ruhender Flüssigkeit bewegt, während die im Viskosimeter suspendierten Teilchen an der Translations- und Rotationsbewegung der Flüssigkeitselemente ungehindert teilnehmen und nur der Scherungsdeformation derselben einen grossen Widerstand entgegensetzen, zu dessen Ermittlung aber die Einsteinsche Rechnung dient.

Es scheint nun dass man die Gültigkeitsgrenzen jener Formel meist sehr überschätzt. Vor Allem gilt sie gewiss nicht für Teilchen von anderer als sphärischer Gestalt. Für ellipsoidische Polyederchen, nadel- oder blättchenförmige Teilchen dürften sich (allerdings analoge Formeln aber mit einem grösseren Zahlenfaktor als $\frac{5}{2}$ ableiten lassen; für die Kugel ist der betreffende Wert offenbar ein Minimum, da sie (bei ihrer rollenden Bewegung) verhältnismässig das geringste Volum der in Scherungsbewegung befindlichen Flüssigkeit beeinflusst. Die Grösse des betreffenden

Koll Z. 11, 280, 1912

~~An diese Bemerkung knüpft sich auch die Hypothese ... Hatschek einen~~

Hatschek suchte diesen letzten Umstand durch die einfache Hypothese zu erklären, dass die Teilchen von einer Adsorptionshülle konstanter Dicke (ca 0.07 μμ) umgeben sind, welche (sich) mit unserer Bemerkung in Übereinstimmung bringen lässt, indem er annimmt, was natürlich besonders für kleine Teilchen merkliche Vergrößerung des φ bedingen würde.

Die Einstein'sche Rechnung stützt sich zwar ebenfalls auf die übliche Annahme der Viskositätstheorie, dass die Flüssigkeit an der Oberfläche der Teilchen festhaftet, aber es wäre wohl nicht ausgeschlossen,

*) Um ein Missverständnis zu zerstreuen betonen wir, dass also (nicht „glatte" Kugel vorausgesetzt wurde; Einstein's Rechnung)

dass die Grenzschichten der Flüssigkeit (ähnlich wie die Bakker'sche Kapillarschicht) an freien Flüssigkeitsoberflächen andere mechanische Eigenschaften besitzen wie das Innere und einer Verschiebung einen größeren Zähigkeitswiderstand entgegensetzen. (scheinbar)

Darstellung der
könnte geradezu einen Anhaltspunkt für die Abweichung von der Kugelgestalt geben

auf diesen Umstand / allen
Mit Rücksicht darauf können als Kontrollversuche der Einstein'schen Formel von den bisherigen

an Gummigutt und Mastix Suspension / Temp.
Untersuchungen wohl nur jene von Bancelin und Svén Odén an Schwefelsolen in Betracht kommen.
vielleicht jene von
eventuell

bestätigten
Erstere bekanntlich die Proportionalität mit φ und die Unabhängigkeit von der

2·6-3
Teilchengrösse, aber der Zahlenfaktor ergab sich im Mittel zu 2·9 anstatt 2·5. Nun

Auch ist zu bemerken, dass die Unabhängigkeit vom Dispersionsgrad nur gilt, solange die Teilchen

Radius der
verschwindend klein sind im Vergleich zum Kapillar, indem sonst eine scheinbare

auftreten / oder
Vergrösserung der Viskosität müsste. Die Benützung des Couette Apparates würde
(überhaupt viel rationeller) von Hatschek empfohlen
dagegen diese Fehlerquelle ziemlich wegfallen.

(solange Teilchengrösse
Andrerseits gibt es wohl auch eine untere Grenze für die, da die Ableitung der Formel

an der Kugeloberfläche fest haftenden
nur gilt, solange sich die Flüssigkeit (im Vergleich zum Teilchen) als homogenes Medium betrachten lässt,

Teilchen
also solange der Radius sehr gross ist im Vergleich

und der Wirkungssphäre d. Molekularkräfte
zu den Molekulardimensionen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die von

verhältnismässig grössere / Sole / Teilchengrösse
Svén Odén beobachtete Viskosität amikroskopischer (10 $\mu\mu$) damit

Svén Odén's / in Versuchen
zusammenhängt. Dass aber auch bei submikroskopischen Teilchen (100 $\mu\mu$) der Zahlenfaktor k

zu gross ausfällt (etwa 3 unter Annahme einer Dichte 1·90) lässt sich nicht auf solche Weise erklären.

die von S. Odén konstatierte
Vielleicht spielt da derselbe unbekannte Umstand mit, welcher (so Veränderlichkeit
auffallende

der für die Schwefelteilchen auffallenden Dichte bedingt.

(wie auch jene Bancelin's (?) (in Folge zu grosser Konzentration φ
Es ist aber auch sehr möglich, dass diese Messungen bereits ausserhalb der

genauen / insofern
Giltigkeitsgrenzen der Einstein'schen Formel fallen. Letztere gilt nämlich nur solange das Verhältnis

Teilchenradius (P) zu Teilchenabstand R als klein betrachtet werden kann, während sonst noch weitere Zusatz-

glieder in Betracht kommen. Setzt man die Volumkonzentration $\varphi = \left(\frac{a}{R}\right)^3$, so ist selbst für die

verdünnteste von Odén verwendete Lösung, welche 5 gr Schwefel auf 100 cm³ Lösung enthält: $\frac{a}{b} = 0·297$
($\varphi = 0·0263$ und)

also keineswegs ein sehr kleiner Wert.

Die Annäherungsrechnung nach Einstein's Methode weiterzuführen, würde eine enorme Rechenarbeit

einiger
erfordern, aber es lässt sich mit Wahrscheinlichkeit voraussehen, dass das nächste Glied der

Reihenentwicklung die Grössenordnung $\left(\frac{a}{R}\right)^5$ oder $\varphi^{5/3}$ besitzen wird und dieses kann sich wohl schon

bei 2–3% Volumkonzentration fühlbar machen. Um dies besser zu veranschaulichen, führen wir

an jenen / (für verschiedene Gewichtskonzentrationen c und daraus berechnete Volumk. φ
in Tabelle (X) die von Svén Odén submikroskopische Sol bei einer Temp. 20° gemessenen Viskositäten

nebst / nach Formel (1)
an, (den zu berechnenden) Werten, sowie den

könnte gewiss einen Anhaltspunkt für die Abweichung von der Viskosität geben [illegible]

Mit Rücksicht darauf könnte [illegible] die Einstein'sche Formel [illegible] Teilchen [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

[illegible] [illegible] und die [illegible] [illegible]

Ferner ergibt [illegible] die [illegible] mit φ und die [illegible] [illegible] die

Teilchengröße, [illegible] Radius [illegible] im Mittel zu 2.9 [illegible] 2.5 [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible]

[illegible] Einstein [illegible] [illegible]

Debie

[illegible]

[illegible] [illegible] [illegible] $\varphi = \left(\frac{a}{R}\right)^3$ [illegible]

[illegible] [illegible] 100 cm^3 [illegible] $\frac{a}{R} = 0.297$

$\varphi = 0.0263$ [illegible]

[illegible]

Die [illegible] Einstein's [illegible]

[illegible] $\left(\frac{a}{R}\right)^3$ [illegible] $\varphi^{2/3}$ [illegible]

[illegible] 2–3 [illegible]

[illegible] 20° [illegible]

[illegible]

k Werten welche in (2) durch die wirkliche Zähigkeit erfordert würde

nach Formel ( ) sich ergebenden Viskositätswerte $\frac{3}{2}$ f. Es gibt da offenbar gar keine Annäherung an die Wirklichkeit. Doch lassen sich ohne weiters Formeln konstruieren, welche für sehr verdünnte Lösungen mit der Einstein'schen ( ) identisch werden, aber für höhere Konzentrationen sich den experimentellen Zahlen ganz gut anschliessen. Beispielsweise führe ich die Formel an

$$\eta = \eta_0 \frac{1}{\left[1 - \varphi - \frac{3}{2}\varphi^{5/3}\right]^{5/2}}$$

nach welcher die Zahlen der .. Reihe berechnet wurden. Man sieht dass sie das allgemeine Verhalten ganz befriedigend wiedergibt, bei geringer Konzentration ($\varphi = 0.0263$) mit der experimentellen Angabe genau übereinstimmt und für große Verdünnung in ( ) übergeht.

[illegible]	0	5	12.51	25.02	50.03
φ	0	0.0263	0.0658	0.1316	0.2633
Viskosität $\eta \cdot 10^5$	1004	1083	1279	1714	3702
[illegible]	0	2.99	4.16	5.37	10.2
Viskos. η_1		1070	1169	1334	1658
η_2		1083	1243	1663	4016

Im Übrigen ist derselben natürlich keine weitere Bedeutung beizulegen; ich führe sie nur an um zu beweisen, dass das bisherige Versuchsmaterial durchaus nicht gegen Einsteins Formel spricht, dass es aber die Grenzen der praktischen Anwendbarkeit derselben stark einzuschränken scheint. Die Verwendung anderer Exponenten als $\frac{5}{2}$ würde da natürlich nichts [illegible].

Genaue Messungen über ein ausgedehntes Konzentrationsgebiet [illegible] zur Klärung der Frage sind weitere Doppel- dringend erwünscht. Sie würden die Möglichkeit bieten, empirische, für alle Kugelsuspensionen geltige Formeln abzuleiten.

Manche Autoren meinten darin einen Widerspruch zu erblicken dass die Zähigkeit nach Formel ( ) vom Dispersitätsgrad unabhängig ist, während andererseits bei Koagulation meist sehr bedeutende Viskositätszunahme erfolgt, und suchten letztere durch spezielle Hypothese ([illegible] ?) erklären zu müssen.

Demgegenüber betonen wir, dass das Gesetz von der Unabhängigkeit vom Dispersitätsgrad keine Anwendung findet, sobald letzterer sich infolge Koagulation ändert, da ja in diesem Falle auch die Gestalt der sich bewegenden Einzel-Komplexe geändert wird. Würden sich z.B. je zwei kugelförmige Teilchen aneinanderheften, so wirkt ein solches Doppelteilchen selbstverständlich weit stärker (Zähigkeitsvergrößernd) als eine Kugel von doppeltem Volum, da die in der Einschnürung zwischen beiden Kugeln befindliche Flüssigkeit so sehr immobilisiert ist, ebenso wie ein langgestrecktes Teilchen eine stärkere Wirkung haben muss als eine Kugel von gleichem Volum, dem früher Gesagten zufolge.

Man kann sich dies auch verständlich machen, indem man bedenkt,

wonach bei Zusatz sehr geringer Elektrolytmengen (Millimole pro Liter Lösung) eine Verminderung der Viskosität, dagegen bei grösseren Mengen eine Vermehrung eintreten würde

Jedenfalls ist die Erscheinung noch weiterer Aufklärung bedürftig und ist Woudstra's ~~[illegible]~~ Auffassung, dass sie auf einer Dispersitäts-verringerung beruhe, noch nicht als erwiesen zu betrachten

und dass Hardy seinerseit (behufs Erklärung der Stabil. der kolloidal. Lösungen) die Hypothese aufstellte das diese Ströme das Niedersinken solcher Teilchen verzögern müssen, ~~[illegible]~~ ~~er [illegible] die Stabilität kolloidaler Lösung~~ zu erklären ~~suchte~~

dass die Flüssigkeit in der Einschnürung zwischen den beiden Kugeln fast unbeweglich bleiben muss, also der Effekt derselbe ist, als ob das starre Volum φ vergrössert wäre. Wenn sich grössere Aggregate bilden, so ist selbst bei der dichtesten Kugellagerung das Gesamtvolum eines solchen Aggregates im Verhältnis $\frac{3\sqrt{2}}{\pi} = 1{\cdot}35$ grösser als das Eigenvolum der Kugeln. (Die bei Koagulation entstehenden Flocken zeichnen sich aber natürlich keineswegs durch maximale Dichte aus, sondern im Gegenteil durch äusserst lose Lagerung, welche man als „schwammig" bezeichnen könnte; ist also das Volum der Koagulationsflocken ganz erheblich grösser als das eigentliche Eigenvolum der Substanz, welches vor Beginn der Koagulation für die Zähigkeit massgebend war und. Die betreffende Viskositätszunahme kann geradezu als Anhaltspunkt zur Beurteilung der „Schwammigkeit" der betreffenden Flocken dienen. Bei Metallkolloiden dürfte diese Erscheinung vielleicht nicht übermässig stark hervortreten, aber

So würde sich aus den von H. Freundlich u. N. Ishizaka angegebenen Werten der Faktor k für ein durch Ferrocyankalium koagulierendes $Al(OH)_3$ Sol zu etwa 1300 berechnen, also hätten die Flocken ein vielleicht 3–400 mal grösseres Volum als die Flockensubstanz. (Eine so weit gehende Hydratisierung der Gelflocken könnte meiner Ansicht nach schon durch eine nadelförmige Gestalt der (kristallinischen) Amikronen bewirkt werden, während in anderen Fällen eine Schaumstruktur auftreten mag), doch gehört die Frage nach diesen Ursachen eigentlich nicht hierher.

Nun müssen aber als Ausnahmsfälle noch einige merkwürdige Beobachtungen erwähnt werden, welche als Viskositätsabnahme infolge Dispersitätsverminderung ... Koagulation aufgefasst hat. Theoretisch wäre unter Umständen eine Viskositätsabnahme allerdings nicht ausgeschlossen, falls die Amikronen eine blätterförmige Gestalt hätten und sich zu massiven Klumpen zusammenlegen würden, doch erscheint ein solches Verhalten wohl sehr unwahrscheinlich.

Eher möchte man annehmen, dass es sich bei jenen Versuchen um Aggregate handelte, welche infolge der Elektrolytzusätze eine Volumverminderung erlitten, vorher schon bevor Koagulation derselben eintrat.

Damit würde stimmen das Nishka bei

Auch die Verminderung durch Erhitzen und durch Schütteln welche letztere in anderen Fällen auch H. Freundlich, Lor. Oden? beobachteten könnte auf eine Verdichtung der Aggregate Flockensubstanz beruhen.

Ferner möchte ich noch auf die Möglichkeit einer Viskositätsverminderung durch Elektrolytzusatz hinweisen, welche die Theorie für den Fall sehr gut dialysierter Lösungen voraussehen lässt.

Es sei daran erinnert, dass seinerzeit ... der elektrischen Endosmose ... Dorn das Auftreten elektrischer Ströme infolge Niedersinkens von Glasperlen, Quarzsand in reinem Wasser beobachtete (diese Erscheinung, Die Theorie) welche ich im Anschluss an die Helmholtz'sche Doppelschichttheorie der Elektrosmose entwickelt habe, und welche vor einigen Jahren in verschiedenen Hinsicht durch Stocks Messungen experimentell verifiziert wurde, gestattet es den Gedanken Hardys mathematisch genau zu präzisieren. Es zeigt sich, dass der Stokes'sche Reibungswiderstand

Koll. Z. 8, 34, 1911; 11, 284, 1912; 12, 238, 1913

Hatschek hat bekanntlich für stark (über 50%) konzentrierte Kolloide eine Formel aufgestellt ( ) welche sich in der obigen Bezeichnungsart darstellen lässt als:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1-\sqrt[3]{\varphi}}$$

Diese mag in manchen Fällen eine recht brauchbare Interpolationsformel sein, doch kommt ihr eine allgemeine Bedeutung nicht zu, denn sie lässt sich nicht rationell und exakt begründen. Auf starre Kugelsuspensionen ist sie offenbar nicht anwendbar, da solche bereits für $\varphi = 0.7406$ ganz starr werden müssen. (und in der Tat schränkt Hatschek ihre Gültigkeit auf Systeme mit zwei flüssigen Phasen ein). Sind die Teilchen aber selber deformierbar (Tröpfchen, elastische Gebilde) so muss überdies die Viskosität von der Scherungsgeschwindigkeit abhängen, wie Hatschek sehr treffend bemerkt, aber es wird sich dann ein allgemeines Gesetz solcher Art gewiss überhaupt nicht aufstellen lassen; auch ist es dann gar nicht verständlich wenn die Viskosität der flüssigen disp. Phase ganz gleichgültig sein sollte.

~~[illegible]~~ infolge jener Erscheinung im Verhältnis von $1 : 1 + \left(\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi}\right)^2 \frac{\sigma}{a^2 \eta}$

vermehrt wird, wo $K(\varphi_i - \varphi_a)$ die Potentialdifferenz der Doppelschichte, a den Radius der Teilchen,

σ den spezifischen Widerstand (im elektrostatischen Mass) und η die Zähigkeit der Flüssigkeit bedeutet.

(Doch Diese Wirkung könnte, ~~[illegible]~~ wie ich seinerzeit bemerkt habe, erst ~~[illegible]~~ bei Schaden-Suspensionen merklich werden,

kommt also für die Frage der Stabilität praktisch ~~[illegible]~~ wenig in Betracht; überhaupt ~~[illegible]~~ ohne [illegible] dass es bei letzteren [illegible] auf die [illegible]

Nun lassen sich ~~[illegible]~~ Analoge Überlegungen ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ auch auf ~~den~~ unseren jetzigen Fall übertragen. Wenn man

Einsteins Viskositätsberechnung durch Berücksichtigung jener kataphoretischen Ströme ergänzt,*) findet man

~~[illegible]~~ für kugelförmige Teilchen:

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \frac{5}{2}\varphi \left[1 + \frac{\sigma}{a^2\mu}\left(\frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{2\pi}\right)^2\right]\right]$$

~~[illegible]~~ Wird $K(\varphi_i - \varphi_a) = 3$ Volt $= 0{\cdot}01$ (CGS) ; $\sigma = 10^6 \frac{\text{Ohm}}{\text{cm}^3} = 1{\cdot}1 . 10^{-6}$ (CGS) ; $\mu = 0{\cdot}01$ angenommen,

so würde für Teilchen vom Durchmesser $2a = 300\,\mu\mu$ der Zähigkeitszuwachs ~~[illegible]~~ das

~~von $\frac{5}{2}\varphi$ auf 5φ steigen~~ 5φ anstatt $\frac{5}{2}\varphi$ betragen, wäre also schon sehr erheblich.

~~[illegible]~~ Durch Elektrolytzusatz ~~[illegible]~~ würde nun die ~~[illegible]~~ Faktor $K(\varphi_i - \varphi_a)$ zu Null gemacht werden, falls der isoelektrische Punkt erreicht wird, vor Allem aber würde der spezifische Widerstand σ sehr rasch abnehmen,

so dass bereits sehr geringe ~~[illegible]~~ Konzentrationen jenen ~~[illegible]~~ „quasi-viskosen" Ersatz-Effekt zum Verschwinden

bringen müssten.

Ob die Doppelschicht Theorie bei [illegible] Teilchen [illegible] noch [illegible] anwendbar ist, [illegible] allerdings recht.

Es ~~[illegible]~~ bildet diese Berechnung – wie fast Alles was ~~[illegible]~~ wir über jene Teilchen behaupten ~~[illegible]~~ eine weitgehende

Extrapolation ~~[illegible]~~ der im mikroskopischen Gebiet noch giltigen Gesetze auf das ultramikroskopische Gebiet. überhaupt das Gebiet

und es kann nur durch ~~[illegible]~~ spezielle sorgfältige Messungen entschieden ~~[illegible]~~ werden, ~~um die Frage zu entscheiden~~, inwieweit dieselbe in Wirklichkeit

~~Aber es [illegible] schien mir interessant diesen Ausgang der Theorie zu folgen~~ berechtigt ist.

Doch scheint mir die Sache interessant genug um ~~[illegible]~~

vielleicht ~~Jedenfalls wäre es~~ wohl ~~interessant diese theoretische Ausgang~~ ~~[illegible]~~ eine genaue experimentelle Prüfung zu ~~[illegible]~~ verdienen

~~und jene Frage zu entscheiden~~. ~~Dazu dürften sich vielleicht Se Oden Schwefelsole besonders gut eignen~~

~~Als eine [illegible] Eingang~~ könnte ~~man~~ vielleicht ~~auch eine Bemerkung Se Oden auffassen, derzufolge~~

Allenfalls könnte so Möglicherweise ~~[illegible]~~ auch jene Beobachtung Sven Odens ihre Aufklärung finden, wonach zwei

Schwefel Sole von gleicher, recht großer Konzentration (50 gr. pro 100 cm³) ~~[illegible]~~ ~~einen [illegible]~~ ganz kolossalen Viskositätsunterschied

0·05750 gegen 0·3702 aufwiesen ; die Ursache könnte (nämlich – abweichend von Hatschek's Auffassung –) darin liegen, dass ersteres (das submikroskopische) ohne Salzzusatz

verwendet wurde, während letzteres (das amikroskopische) 0·76 gr. NaCl auf 100 cm³ enthielt, also den ~~[illegible]~~ (elektroosmotischen Zähigkeits) Effekt nicht

aufweisen konnte.

~~[illegible]~~ Auf den ersten Blick scheint es sehr verlockend, vom obigen Standpunkt auch die von

Pauli u. A. an Eiweiss Solen konstatierte Abhängigkeit der Viskosität von der elektrischen Ladung zu

interpretieren, doch spricht bei näherer Untersuchung die ~~[illegible]~~ erhebliche Zeitfähigkeit der in Betracht kommenden Salzkonzentration Elektrolytgehalt

~~[illegible]~~ gegen eine solche Hypothese.

Überhaupt ist der Abstand der meisten lyophilen Kolloide von den Suspensoiden so groß, dass man bei Übertragung der auf letztere bezüglichen physikalischen Ansichten wohl sehr vorsichtig sein ~~muss~~.

23

[illegible] infolge jener Änderung im Verhältnis von $1 : 1 + \left(\frac{K(\varphi_i-\varphi_a)}{4\pi}\right)^2 \frac{b}{a^2\eta}$

vermehrt wird, wo $K(\varphi_i-\varphi_a)$ die Potentialdifferenz der Doppelschichte, a den Radius der Teilchen,

b den spezifischen Widerstand (im elektrostatischen Maß) und η die Zähigkeit der Flüssigkeit bedeutet.

Diese Wirkung [illegible] wie ich schon damals bemerkt habe, erst bei [illegible] Teilchen merklich werden,

kommt also für die Frage der Viskosität [illegible] Kolloide [illegible] in Betracht [illegible]

[illegible] analoge [illegible] auch auf [illegible] flüssige [illegible] übertragen. Wenn man

Einsteins Viskositätsberechnung durch Berücksichtigung jener kataphoretischen Ströme ergänzt, findet man

für Aufschwemmung [illegible]

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \frac{5}{2}\varphi\left[1 + \frac{b}{a^2\eta}\left(\frac{K(\varphi_i-\varphi_a)}{2\pi}\right)^2\right]\right]$$

Setzt man $K(\varphi_i-\varphi_a) = 3\ \text{Volt} = 0.01\ (CGS)$; $b = 10^6\ \frac{Ohm}{cm} = 1.1\cdot 10^{-6}\ (CGS)$; $\eta = 0.01$ angenommen,

so würde für Teilchen vom Durchmesser $2a = 300\ \mu\mu$ der Zähigkeitszuwachs [illegible]

5φ anstatt $\frac{5}{2}\varphi$ betragen, wäre also schon sehr erheblich.

Durch Elektrolytzusatz wird nun die Potential $K(\varphi_i-\varphi_a)$ [illegible] verkleinert, falls die [illegible]

[illegible] vermindert wird, so [illegible] der spezifische Widerstand b [illegible]

so dass bereits sehr geringe [illegible] jenen „quasi-viskosen" Effekt zum Verschwinden

bringen müsste.

[illegible]